

JUN 26 1933

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

62. Band, 4. Heft

(Mit 11 Textfiguren)

(Ausgegeben im Mai 1933)



Leipzig 1933

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Monatsh. Chem.

INHALT

	Seite
Machek G. , Über die Einwirkung von Zyngas auf Phenole und Naphthole. II. Dizyan und die Trioxybenzole. III. Dizyan und einige Naphthole.	195
Fraenkel E. und Zellner J. , Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. XXIV. Über <i>Heracleum spondylium</i> L.	206
Klima J. , Zur Chemie der Flechten. II. <i>Alectoria ochroleuca</i> Ehrh.	209
Lukacs L. und Zellner J. , Zur Chemie der höheren Pilze. (XXII. Mitteilung.) Über <i>Ganoderma lucidum</i> Leiß, <i>Hydnum imbricatum</i> L. und <i>Cantharellus clavatus</i> Pers.	214
Müller W. J. , Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XVIII. Über Schwankungserscheinungen bei anodischer Passivierung. (Mit 7 Textfiguren.)	220
Lieb H. und Mladenović M. , Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz. (VII. Mitteilung.) Methyläther und Bromderivate der α -Elemol- und α -Elemonsäure	232
Koller G. und Pfeiffer G. , Über die Umbilikarsäure und die Ramalsäure	241
Beutel E. und Kutzelnigg A. , Über Sulfidspiegel. I. Mitteilung: Bleisulfid. (Mit 4 Textfiguren.)	252

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Dischendorfer O.**, Über die Kondensation von Benzoin und Resorzin. (Mit 1 Textfigur.)
- Kailan A. und Friedmann N. H.**, Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure II.
- Schmid L. und Haschek L.**, Der gelbe Dahlienfarbstoff.
- Asinger F. und Lock G.**, Über den Einfluß von Substituenten auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Benzalchlorid.
- Asinger F. und Lock G.**, Über den 3,5-Dichlor-benzaldehyd.

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Über die Einwirkung von Zyngas auf Phenole und Naphthole

II. Dizyan und die Trioxybenzole

III. Dizyan und einige Naphthole

Von

GUIDO MACHEK

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Februar 1933)

II. Dizyan und die Trioxybenzole.

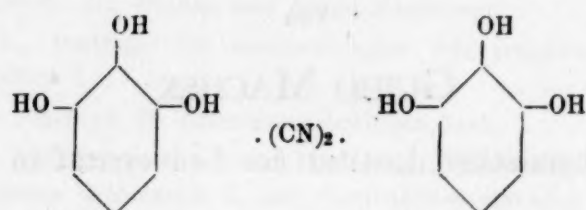
In der ersten Abhandlung¹ sind die Ergebnisse der Einwirkung des Zyngases auf die drei Dioxybenzole, Brenzkatechin, Resorzin und Hydrochinon mitgeteilt worden. Diesen Phenolen gegenüber hat das freie Zyan, wie schon dort erkannt wurde, vor allem die Tendenz, Molekülverbindungen zu bilden. Nur bei dem Brenzkatechin wirkt es am Kern substituierend, zeigt also nur bei diesem einigermaßen Übereinstimmung mit den sonst reaktionsverwandten Halogenen. Auch die übrigen hier zur Besprechung kommenden Phenole sowie die anschließend behandelten Naphthole betätigen dem Zyan gegenüber nur Molekülvalenzen, ergeben also nur Anlagerungsverbindungen, wenn das Dizyan auf sie überhaupt einwirkt.

Das Phenol ($C_6H_5.OH$) selbst reagiert mit dem Zyan nur in wässriger Lösung, wobei sich nach längerem Einleiten in die eisgekühlte Lösung ein sehr zersetzliches, hellgelbes Öl abscheidet. Schon beim Stehen im Exsikkator dunkelt es rasch. Das frische Öl enthält 5.9% Stickstoff in Form von angelagertem Zyan. Die Trennung einer allenfalls gebildeten Molekülverbindung von beigemengtem, noch unverändertem Phenol ist infolge ihrer großen Zersetzlichkeit unmöglich. Jedenfalls ergibt Vakuumdestillation nur reines Phenol, wobei sich die fragliche Molekülverbindung bei etwa 40° (12 mm Druck) unter starker Zyanabspaltung zu zersetzen scheint. Gänzlich negativ bleibt die Einwirkung des Zyan-

¹ G. MACHEK, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 87, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 455.

gases, wenn das Phenol, in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gelöst, vorliegt. Hier offenbart sich also ein Einfluß des Lösungsmittels auf den Reaktionsverlauf, was übrigens auch in anderen Fällen der Zyananlagerungsversuche beobachtet werden konnte.

Von den drei Trioxybenzolen, das sind Pyrogallol, Phlorogluzin und Oxyhydrochinon, ergab nur ersteres ein einheitliches Reaktionsprodukt mit dem elementaren Zyan. Es entsteht eine Molekülverbindung im Verhältnis 2 : 1.



Die reine Additionsverbindung ist schwach gelb gefärbt, läßt sich am besten aus alkoholischer Lösung nach Wasserzusatz umkristallisieren, wobei sie in rhomboedriscen Blättchen mit abgerundeten Ecken ausfällt. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei zirka 135°. Der Verseifungsversuch ergibt unter Abspaltung des angelagerten Zyans als Reaktionsprodukt eindeutig Pyrogallol. Azetylierung liefert ebenfalls unter gänzlicher Zyanabgabe das Triazetylpyrogallol. Derart ist, abgesehen davon, daß einerseits schon beim Zersetzen der Molekülverbindung durch Temperatursteigerung deutlich Zyan nachzuweisen ist, andererseits aus ihr Pyrogallol heraussublimiert werden kann, sichergestellt, daß es sich tatsächlich nur um ein Anlagerungsprodukt handelt und nicht um eine Substitutionsverbindung, zwischen denen die Analytik keine sichere Entscheidung bringen konnte. Es sei noch erwähnt, daß sich diese Molekülverbindung des Pyrogallols schon nach wenigen Wochen zu klebriger, dunkel werdender Masse zersetzt. Auch die des Hydrochinons und Resorzins dunkeln mit der Zeit, sind aber doch viel haltbarer als die hier besprochene Pyrogallolmolekülverbindung.

Das symmetrische Trioxybenzol, Phlorogluzin, reagiert mit dem Zyan weder in wässriger, noch alkoholischer, noch endlich ätherischer Lösung. Möglich, daß die bei diesem Phenol besonders stark ausgeprägte Keto-Enolautomerie hemmend auf die Betätigung von Molekülvalenzen wirkt. Jedenfalls waren die Reaktionsprodukte all dieser Versuche schon primär gänzlich stickstofffrei, so daß nicht einmal eine vorübergehende Zyananlagerung angenommen werden kann.

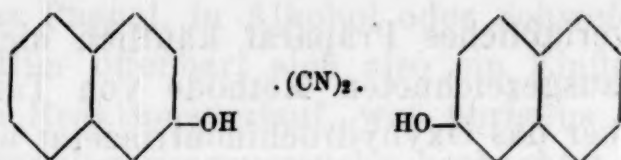
Das dritte Trioxybenzolisomere, das Oxyhydrochinon, wurde,

da ein reines, verlässliches Präparat käuflich nicht zu erhalten war, nach der ausgezeichneten Methode von THIELE² aus dem *p*-Benzochinon über das Oxyhydrochinontriazetat und dessen Verseifung mit methylalkoholischer Salzsäure hergestellt. Wird in seine wässrige Lösung Zyngas eingeleitet, so scheidet sich das Reaktionsprodukt in guter Ausbeute, ähnlich ölig wie beim Brenzkatechin ab und erstarrt dann nach dem Trocknen und Anrühren mit Äther zu einer ziegelroten Substanz. Der mit Äther einige Male gewaschene Körper ergibt zunächst Analysenresultate, die mit Ausnahme eines etwas zu tiefen Kohlenstoffwertes sehr gut auf eine Molekülverbindung desselben Komponentenverhältnisses, wie sie beim Pyrogallol entsteht, stimmen. (Gef. C 54.30, H 4.19, N 9.28%). Bei weiteren Reinigungsversuchen, sei es nun durch gründliches Waschen mit Äther, sei es durch Ausfällen aus der azetonischen Lösung mit letzterem (ein Umkristallisieren war nicht möglich), nahmen die Kohlenstoffwerte aber weiter ab, während die Stickstoffwerte wuchsen. Das Reaktionsprodukt kann also nicht, wie die Analyse des Rohproduktes vermuten ließ, zum überwiegenden Teil eine Molekülverbindung der vorhin erwähnten Art sein. Es handelt sich vielmehr wahrscheinlich um ein Gemisch mehrerer Additionsverbindungen mit verschiedenem Mengenverhältnis der sie aufbauenden Komponenten. Trotz vielfacher Versuche war es nicht möglich, daraus eine reine Verbindung zu isolieren. Es wurde nun versucht, einen einheitlichen Körper durch Einleiten des Zyngas in die alkoholische Lösung des Oxyhydrochinons zu erhalten. Doch fällt durch Äther auch in diesem Fall dasselbe uneinheitliche Reaktionsprodukt, noch dazu in sehr schlechter Ausbeute, aus. In ätherischer Lösung endlich ist gar keine Einwirkung festzustellen, das Reaktionsprodukt ist unverändertes Oxyhydrochinon.

III. Dizyan und einige Naphthole.

Die beiden einwertigen Naphthole, α - und β -Naphthol, zeigen dem Zyan gegenüber verschiedenes Verhalten. Ersteres bildet mit dem Zyan unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine Molekülverbindung. Es bleibt unverändert, ob nun in alkoholischer oder benzolischer Lösung gearbeitet wird. Das β -Naphthol jedoch reagiert in alkoholischer Lösung unter Bildung einer Additionsverbindung 2:1.

² J. THIELE, Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 1248.



Sie stellt rein weiße, glänzende Blättchen dar, die sich ziemlich scharf bei 109 bis 110° zersetzen und aus warmem Benzol, in dem sie leicht löslich sind, in Form feiner, verfilzter Nadeln unzersetzt umkristallisiert werden können. Kurzes Kochen mit Wasser spaltet die Verbindung quantitativ auf unter Rückbildung des β -Naphthols. Sie besitzt in den verschiedenen Mitteln nahezu dieselbe Löslichkeit wie letzteres, so daß die Reinigung des Rohproduktes, das zunächst in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, mit argen Verlusten verbunden ist.

Endlich kann noch über die Versuchsergebnisse der Zyan-einwirkung auf folgende zweiwertige Naphthole berichtet werden: 1, 3-Dioxynaphthalin, 1, 4-Dioxynaphthalin, 2, 3-Dioxynaphthalin und 2, 7-Dioxynaphthalin. Die beiden ersteren wurden gewählt als Beispiele für Naphthole, deren Hydroxylgruppen in α - und β -Stellung bzw. in α -Stellung allein stehen, die zwei letzteren als solche, bei denen beide Hydroxylgruppen nur β -stellig sind. Der bemerkenswerte Unterschied der beiden, verschieden substituierten, einwertigen Naphthole hinsichtlich der Zyananlagerung ließ es eben wünschenswert erscheinen, zu prüfen, ob sich ähnliche Differenzen auch bei den mehrwertigen Naphtholen zeigen.

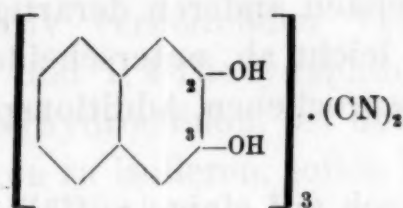
Die Versuche ergaben beim 1, 3- und ebenso beim 1, 4 Dioxynaphthalin keinerlei Einwirkung des elementaren Zyans. Beide Naphthole bleiben dabei unangegriffen. Anders verhalten sich die beiden nur β -stellig substituierten Isomeren. Zur Darstellung des 2, 3-Dioxynaphthalins selbst wurde das käufliche *R*-Salz (2-Naphthol-3, 6-disulfosaures Natrium) zunächst in das 2, 3-Dioxynaphthalin-6-sulfosaure Natrium übergeführt³, dieses dann in das 2, 3-Dioxynaphthalin umgewandelt⁴. In der Literatur ist als Schmelzpunkt für dieses zweiwertige Naphthol 159° bzw. 160 bis 161°⁵ angegeben. Reinstes, aus Wasser umkristallisiertes und hernach im Vakuum (45 mm) bei 150 bis 160° sublimiertes 2, 3-Dioxynaphthalin

³ F. FRIEDLÄNDER und S. v. ZAKRZEWSKI, Ber. D. ch. G. 37, 1894, S. 762.

⁴ F. FRIEDLÄNDER und S. v. ZAKRZEWSKI, Ber. D. ch. G. 37, 1894, S. 762; A. A. NEIL, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 1060.

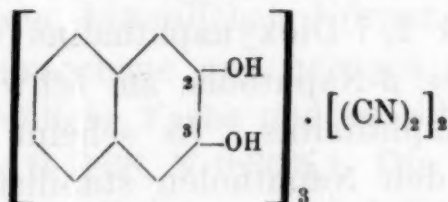
⁵ Bad. Anilin- und Sodaf. D. R. P. 57525, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 3, S. 495.

schmilzt bei 163·5 bis 164° (korr.). Aus der alkoholischen Lösung dieses Naphthols fällt nun durch Zyngas ein rötlich gefärbter Körper aus, dem ein charakteristischer, angenehmer Geruch anhaftet. In der Mutterlauge verbleibt ein anderes Produkt, das aus ihr durch Wasser gefällt werden kann. Nochmalige Umfällung liefert feine Nadeln, deren Analyse Zuordnung zu einer Molekülverbindung 3 : 1 gestattet:



Da diese Molekülverbindung, wie anschließend noch berichtet wird, im Vergleich zu den bisher beschriebenen bemerkenswert stabil ist, das Analysenergebnis aber keinerlei Kernsubstitution begreiflich erscheinen läßt, wurde, um ihre Annahme zu stützen, durch langdauerndes Kochen mit Wasser oder schwacher Kalilauge verseift, wobei in beiden Fällen 2, 3-Dioxynaphthalin zurückgehalten wurde.

Das vorhin erwähnte, beim Einleiten des Zyans direkt ausfallende Produkt ist nicht einheitlich. Es enthält zum Teil unverändertes 2, 3-Dioxynaphthalin, zum andern Teil die eben besprochene Molekülverbindung 3 : 1. Überdies konnte in geringer Menge noch eine zweite Additionsverbindung 3 : 2



wahrscheinlich gemacht werden, die noch beständiger ist als das Additionsprodukt 3 : 1. Infolge ihrer großen Stabilität und ihrer Unlöslichkeit in heißem Wasser läßt sie sich durch Kochen mit letzterem vom 2, 3-Dioxynaphthalin und von der anderen Molekülverbindung, die dabei zerfällt, trennen. Aus ihr kann im Vakuum bei 150 bis 160° 2, 3-Dioxynaphthalin absublimiert werden, wodurch die Richtigkeit ihrer Annahme im Verein mit den stimmenden Analysenwerten gestützt erscheint.

Ebenso wie das 2, 3-Dioxynaphthalin gibt auch das ihm isomere 2, 7-Derivat mit dem Zyan eine Molekülverbindung, hier aber im Verhältnis 1 : 1:



Nur diese eine Verbindung konnte nachgewiesen werden, die Reaktion verläuft hier also einheitlich. Dieses Additionsprodukt stellt in gereinigtem Zustand feine, weiße Nadeln dar. Es spaltet, wie die meisten anderen derartigen Molekülverbindungen das Zyan ziemlich leicht ab, unterscheidet sich diesbezüglich also von den vorhin besprochenen Additionsprodukten des 2,3-Dioxy-naphthalins.

Es sei nun noch auf einige auffällige Unterschiede der eben behandelten Zyananlagerungsprodukte verwiesen. Bei den Molekülverbindungen der Phenole gelingt es zum Beispiel glatt, das Zyan als solches sowohl durch Kochen mit Wasser und Einleiten der Dämpfe in Kalilauge, als auch durch bloßes Kochen der alkalischen Lösung mit Eisen-2-sulfat als Berlinerblau (nach dem Ansäuern) nachzuweisen. (Die im Eisen-2-sulfat enthaltenen geringen Mengen an Ferrisalz genügen für den Nachweis.) Ebenso gut gelingt dieser Nachweis bei der Anlagerungsverbindung des 2,7-Dioxy-naphthalins. Unsicher ist er bei der des β -Naphthols (es entsteht nur eine hellblaue Färbung), gänzlich negativ bei den beiden Molekülverbindungen des 2,3-Dioxy-naphthalins. Eine ähnliche Abstufung zeigt sich bezüglich der Alkalilöslichkeit. Leicht lösen sich die Additionsverbindungen des Resorzins, Hydrochinons, Pyrogallols und 2,7-Dioxy-naphthalins in verdünnter Kalilauge, schwerer die des β -Naphthols, am schwersten wieder die beiden des 2,3-Dioxy-naphthalins. Es scheint also, als ob der zweite Benzolring in den Naphtholen stabilisierend auf die gebildete Molekülverbindung wirkt, aber nur dann, wenn er nicht substituiert ist (Beispiel β -Naphthol und 2,3-Dioxy-naphthalin), da ja die des 2,7-Dioxy-naphthalins, in dem der zweite Benzolring auch hydroxyliert ist, die für Molekülverbindungen dieser Art zu erwartende geringe Stabilität in der Tat aufweist.

Wenn wir schließlich das Verhalten des α -Naphthols, des 1,3- und 1,4-Dioxy-naphthalins mit dem der übrigen hier zur Prüfung gelangten Naphthole vergleichen, können wir folgendes feststellen: α -stellige Hydroxylgruppen, sei es nun, daß nur solche vorliegen (α -Naphthol bzw. 1,4-Dioxy-naphthalin) oder daß auch β -stellige im Molekülverband sind (1,3-Dioxy-naphthalin), erschweren die Feldvalenzbetätigung des Gesamtmoleküls offenbar derart,

daß bei den in diesen Versuchsreihen allerdings milden Reaktionsbedingungen, die durch die vielfach große Zersetzlichkeit der zu erwartenden Produkte geboten sind, keine Anlagerung des Zyngas nachzuweisen ist.

Versuche.

Die im vorhergehenden Abschnitt dieser Abhandlung erwähnten, gänzlich negativ verlaufenden Versuche am Phlorogluzin, α -Naphthol, 1, 3- und 1, 4-Dioxynaphthalin sowie die Versuche am Phenol und Oxyhydrochinon, bei denen es nicht gelang, reine Molekülverbindungen zu isolieren, sollen in diesem Teil nicht nochmals besprochen werden, da sie schon zuvor etwas eingehender behandelt sind. Es sei nur erwähnt, daß diese Versuche wie in den übrigen Fällen (siehe erste Abhandlung) durch Einleiten von aus Kupfersulfat und Kaliumzyanid hergestelltem und gereinigtem Zyngas in die eisgekühlten Lösungen der betreffenden Körper durchgeführt wurden.

Darstellung der Molekülverbindung Pyrogallol—Dizyan.

In die eisgekühlte Lösung von 5 g Pyrogallol in 15 cm³ Wasser wird Zyngas so lange eingeleitet, bis der nach etwa 20 Minuten zur Ausscheidung kommende feste Körper schwach gelbliche Farbe anzunehmen beginnt. (Längeres Einleiten ergibt einen ganz uneinheitlichen, bräunlichen Körper.) Das mit genügend kaltem Wasser gewaschene und hernach getrocknete Rohprodukt hat schwach gelbliche Farbe und ist schon ziemlich analysenrein (Gef.: C 55.46, H 3.68, N 9.30%). Die Ausbeute beträgt zirka 64% der Theorie. Zur Reinigung wird der Körper in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und nach Abkühlung mit der etwa fünffachen Wassermenge in Form rhomboedrischer Blättchen mit abgerundeten Ecken gefällt. Er zersetzt sich bei 125 bis 135° unter Zyanentwicklung.

Analyse:

4.177 mg Substanz gaben 8.500 mg CO₂, 1.392 mg H₂O

6.049 mg „ „ 0.534 cm³ N, (709 mm, 23°).

C₁₄H₁₂O₆N₂. Ber. C 55.24, H 3.98, N 9.21%.

Gef. C 55.51, H 3.73, N 9.50%.

Das Pyrogallolzyan gibt mit Eisen-3-chlorid in alkoholischer Lösung eine grüne Färbung, die erst beim Kochen braun wird,

während das Pyrogallol sofort braune Lösung ergibt. Im Vakuum (10 mm) kann aus ihm bei 110—120° Pyrogallol heraussublimiert werden.

Da, wie schon erwähnt wurde, die Analyse allein zwischen dieser Anlagerungsverbindung und einem Gallonitril keine verlässliche Entscheidung bringen konnte (für Gallonitril ber. C 55·61, H 3·34, N 9·27%) wurde noch ein Verseifungsversuch und ein Azetylierungsversuch durchgeführt. Zu ersterem wurden 0·5 g des Körpers mit 20 cm³ 1%iger Salzsäure kurze Zeit erwärmt. Dabei entwickeln sich Gasblasen (Zyan). Das durch Ätherextraktion erhaltene und aus kochendem Benzol umkristallisierte Reaktionsprodukt ist Pyrogallol. Schmelzpunkt 131°, Mischschmelzpunkt 131·5°. Zur Azetylierung wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht (in Azetylchlorid löst sich das Produkt trotz längerem Kochen nicht auf und scheint damit auch nicht zu reagieren), nach dem Erkalten mit Wasser gefällt und mit Alkali digeriert. Da sich letzteres gelbbraun färbt, dürfte im ausgefällten Körper ein wenig Diazetat enthalten sein, während in Wasser leicht lösliches Monoazetat nicht in Betracht kommt⁶. Der verbleibende, in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Körper wird gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Er ist stickstofffrei und zufolge seines Schmelzpunktes (163°) identisch mit dem Triazetylprodukt des Pyrogallols (F. P. 165°)⁷.

Darstellung der Molekülverbindung β -Naphthol-Dizyan.

5 g β -Naphthol werden in 25 cm³ Alkohol (dest.) gelöst. In diese Lösung wird drei bis vier Stunden hindurch Zyngas eingeleitet, das wie üblich gewaschen und schließlich mit Chlorkalzium getrocknet wird. Erst nach 1½ Stunden beginnt die Ausscheidung weißer, glänzender Schuppen. Schließlich wird die Lösung zu einem dicken Kristallbrei. Zur Entfernung von etwa mitgerissenem β -Naphthol wird mit wenig Alkohol gewaschen. Da die Molekülverbindung in diesem leicht löslich ist, bringt diese Reinigung große Verluste mit sich, so daß nur 1·4 g an reinem Körper erhalten werden. Er ist aus warmem Benzol umkristallisierbar, wobei verfilzte Nadeln ausfallen. Die Verbindung zeigt einen bemerkenswert scharfen Zersetzungspunkt bei 109—110°.

⁶ Beilstein, 4. Auflage, 6. Bd., 1923, S. 1082.

⁷ Beilstein, 4. Auflage, 6. Bd., 1923, S. 1083.

Analyse:

4.312 mg Substanz gaben 12.330 mg CO₂, 1.852 mg H₂O
 6.718 mg „ „ 0.511 cm³ N (715 mm, 19°).

C₁₂H₁₆O₂N₂. Ber. C 77.61, H 4.74, N 8.24%.
 Gef. C 77.99, H 4.81, N 8.38%.

Die Additionsverbindung ist wie das β -Naphthol selbst leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Mit heißem Wasser tritt schon nach wenigen Minuten unter Zyanentwicklung gänzliche Zersetzung ein, da beim Erkalten reines β -Naphthol (F. P. 122°) ausfällt.

Darstellung der Molekülverbindungen des 2,3-Dioxynaphthalins mit dem Zyan.

In die durch Eis gekühlte Lösung von 5 g 2,3-Dioxynaphthalin in 25 cm³ Alkohol wird durch etwa 2 Stunden hindurch reines, trockenes Zyangas eingeleitet. Dabei fällt ein rosarot gefärbtes Produkt mit angenehmem Geruch aus (zirka 2.5 g). Aus der Mutterlauge können durch das zwei bis dreifache Volumen Wasser 1.3 g einer bräunlich gefärbten Substanz ausgefällt werden, die durch neuerliche Umfällung als einheitlicher, in Nadeln kristallisierender Körper rein zu erhalten ist. Er zersetzt sich allmählich bei Temperaturen von 150—180° zu dunkler, zäher Schmelze. Aus heißem Benzol ist er umkristallisierbar, doch ist eine Reinigung durch Umfällung vorzuziehen.

Analyse:

4.278 mg Substanz gaben 11.360 mg CO₂, 1.718 mg H₂O
 8.307 mg „ „ 0.411 cm³ N (709 mm, 20°).

C₃₂H₂₄O₆N₂. Ber. C 72.15, H 4.55, N 5.26%.
 Gef. C 72.42, H 4.51, N 5.38%.

Zufolge dieses Analysenergebnisses ist das Mutterlaugenprodukt eine Molekülverbindung zwischen dem 2,3-Dioxynaphthalin und dem Dizyan im Verhältnis 3 : 1. Wenn dieses Produkt dreistündigem Kochen mit 5%iger Kalilauge unterworfen wird, so zerfällt es. Nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Äther wird nämlich in fast quantitativer Ausbeute ein stickstofffreier Körper erhalten, der aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle in Form weißer Blättchen umkristallisiert werden kann und zufolge seines Schmelzpunktes (161°), seiner dunkelblauen Eisen-3-salz-Reaktion sowie auf Grund der Analyse identisch ist mit dem 2,3-Dioxynaphthalin (Mischschmelzpunkt 160—161°).

Analyse:

4·186 mg Substanz gaben 11·531 mg CO₂, 1·940 mg H₂O.

C₁₀H₈O₂ (Dioxynaphthalin). Ber. C 74·97, H 5·04%.

Gef. C 75·13, H 5·19%.

Wie schon erwähnt wurde, schmilzt reinstes, im Vakuum sublimiertes 2,3-Dioxynaphthalin bei 163·5—164° (korr.).

Das beim Einleiten des Zyans direkt ausfallende Produkt (N = 4·42%) erweist sich unter dem Mikroskop uneinheitlich. Durch zweistündiges Kochen mit Wasser geht der Großteil in Lösung. Aus letzterer fällt nach dem Erkalten 2,3-Dioxynaphthalin in glänzenden Blättchen aus (F. P. = 161—162°, Misch-F. P. = 160—161°, stickstofffrei). Auch die wässrige Mutterlauge enthält nur dieses Dioxynaphthalin. Ein kleiner Teil bleibt beim Kochen mit Wasser ungelöst. Dieser Körper läßt sich aus heißem Nitrobenzol umkristallisieren: farblose, grießlige Kristalle, die sich bei 220—230° zersetzen.

Analyse:

4·582 mg Substanz gaben 11·717 mg CO₂, 1·646 mg H₂O

8·817 mg „ „ 0·760 cm³ N (714 mm, 22°).

C₃₄H₂₄O₆N₄. Ber. C 69·84, H 4·14, N 9·59%.

Gef. C 69·74, H 4·02, N 9·37%.

Dieser Körper entspricht somit einer Molekülverbindung mit dem Komponentenverhältnis 3 : 2. Aus ihr läßt sich im Vakuum bei 160—170° die eine Komponente, das 2,3-Dioxynaphthalin, absublimieren (F. P. = 161—162°). Wie schon eingangs betont wurde, läßt sich weder in ihr noch in der zuvor beschriebenen Molekülverbindung des 2,3-Dioxynaphthalins das Zyan als solches direkt nachweisen.

Darstellung der Molekülverbindung 2,7-Dioxynaphthalin-Dizyan.

4 g 2,7-Dioxynaphthalin (aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle frisch umkristallisiert) werden in 20 cm³ Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung fällt durch zehnstündiges Einleiten von reinem, trockenem Zyngas ein in Nadelpolstern kristallisierender weißer Körper aus (3·1 g, d. s. 58·5% der Theorie). Die Ausscheidung beginnt erst nach etwa zweistündigem Durchleiten des Zyans. Das gefällte Produkt hält hartnäckig geringe Mengen von unverändertem 2,7-Dioxynaphthalin zurück. Die Rohsubstanz wird mit Alkohol gewaschen, in kaltem Azeton (so viel, als eben nötig)

gelöst, mit der doppelten Menge Wasser gefällt und nach dem Trocknen noch aus viel warmem Nitrobenzol (beim Lösen höchstens auf 80° erwärmen!) umkristallisiert. Die derart von den letzten Resten des Dioxynaphthalins befreite Substanz stellt feine, weiße Nadeln dar, die sich bei etwa 135° unter Zyangeruch zu zersetzen beginnen.

Analyse

4·876 mg Substanz gaben 12·181 mg CO₂, 1·702 mg H₂O

5·842 mg „ „ 0·712 cm³ N (713 mm, 18°).

C₁₂H₈O₂N₂. Ber. C 67·90, H 3·80, N 13·21 %.

Gef. C 68·13, H 3·91, N 13·41 %.

Diese Molekülverbindung ist in Alkalien gut löslich. Kurzes Kochen mit Wasser spaltet sie unter Abgabe des Zyans (Nachweis durch Leiten der Dämpfe in Kalilauge und folgende Berlinerblaureaktion). Aus der wässerigen Lösung fällt nadelförmig ein stickstofffreier Körper, das 2,7-Dioxynaphthalin, aus (F. P. = 187 bis 188°, Misch-F. P. = 187—188°).

Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie

XXIV. Über *Heracleum spondylium* L.

Von

EDMUND FRAENKEL und JULIUS ZELLNER

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1933)

Von der naheliegenden Annahme ausgehend, daß außer den in der Literatur bereits angegebenen Umbelliferen auch noch andere Gattungen und Arten dieser Familie Stoffe vom Typ des Ostruthins, Pencedanins usw. enthalten dürften, haben wir uns seit längerer Zeit mit dem vergleichenden Studium der Umbelliferenstoffe beschäftigt. Da nun inzwischen zwei eingehende Arbeiten von SPÄTH¹ und BUTENANDT² veröffentlicht wurden, aus denen hervorgeht, daß das Studium der Umbelliferenstoffe von mehreren Seiten betrieben wird, möchten wir im folgenden ganz kurz über die vorläufigen Ergebnisse einer Untersuchung der Wurzel von *Heracleum spondylium* L. berichten und dabei ersuchen, uns dieses beschränkte Arbeitsgebiet bis auf weiteres zu überlassen.

Die bisherigen Arbeiten über *Heracleum spondylium* L. bezogen sich meist auf die Früchte der Pflanze, besonders auf deren ätherisches Öl³. Nur eine Arbeit von STIEGER⁴ beschäftigt sich mit der chemischen Beschaffenheit der Wurzel, in welcher Glutamin, Asparagin und Pentosane gefunden wurden.

Unser selbstgesammeltes Material stammte aus Obersteiermark, die Menge betrug lufttrocken 3.5 kg. Die Aufarbeitung erfolgte nach dem bewährten Verfahren von HERZOG und KROHN⁵.

Das gut zerkleinerte Material wurde mit siedendem Benzol erschöpft, die Lösung stark eingeeengt und mit dem vierfachen Volumen Petroläther versetzt, wobei sich ein harziger Niederschlag (A) bildete. Die davon abgossene Flüssigkeit engte man ein, wobei ein kristallinischer Niederschlag ausfiel; dieser wurde abgesaugt, das Filtrat weiter eingeeengt und wieder mit Petroläther versetzt, wobei sich nochmals eine kristallinische Fällung bildete; man wiederholte das Verfahren, solange noch Niederschläge ent-

¹ SPÄTH, KLÄGER und SCHLÖSSER, Berl. Ber. 64, 1931, 2203.

² BUTENANDT und MARTEN, Liebigs Ann. 495, 1932, 187.

³ WEHMER, die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. 1, 1931, 899.

⁴ Z. physiol. Chem. 86, 1913, 245.

⁵ Arch. Pharmaz., 247, 1909, 557.

standen. Die Fällung A kochte man einige Male mit Petroläther aus, wobei noch kristallisierende Anteile erhalten werden konnten. Zuletzt wurden die in dem Harzrückstand eingebetteten Kristalle noch durch Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff gewonnen, der die amorphen Anteile leichter löste.

Alle kristallinen Anteile vereinigte man und reinigte sie durch Umlösen aus Azeton. Ausbeute 21 g, d. i. 0.6% des lufttrockenen Materials.

Diese Substanz, ein gelbliches, kristallinisches Pulver darstellend, ist ein schwierig trennbares Gemisch von wenigstens drei Stoffen, u. zw.:

1. einem unter 100° schmelzenden Körper, der noch nicht rein erhalten werden konnte;

2. einem Stoff vom Fp. 112°; aus Azeton feine, gebüschelte Nadeln, aus Alkohol Blättchen; geruchlos; farblos, aber (so wie Ostruthin) schwer von einer gelblichen Verunreinigung zu befreien; in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln meist löslich, nicht ganz leicht in Äther, am schwersten in Petroläther; in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, mit Wasser daraus fällbar; in Lauge nicht merklich löslich (Unterschied von dem sonst ähnlichen Pimpinellin); dürfte Methoxyl enthalten; keine Reaktion mit Eisenchlorid, Cholestolprobe negativ; die Chloroformlösung fluoresziert unter der Quarzlampe blau;

Analyse:

4.784 mg Substanz gaben 2.010 mg H₂O und 11.215 mg CO₂, somit H 4.79, C 63.93%.

3. einem Stoff vom Fp. 217°; in Alkohol etwas schwerer löslich wie die beiden vorigen; aus Alkohol-Petroläther feine Nadeln; in seinen Eigenschaften dem Körper 2 sehr ähnlich.

Analyse:

2.312 mg Substanz gaben 0.800 mg H₂O und 5.545 mg CO₂, somit H 3.87, C 65.41%.

Das von GUTZEIT⁶ in den unreifen Früchten von *Heracleum spondylium* L. gefundene *Heraklin* vom Fp. 185° mag vielleicht ein Gemisch der beiden obigen Körper gewesen sein. Die Trennung erfolgte zuerst durch Fraktionieren mit Essigester und Azeton, wobei der Körper 2 herausgearbeitet werden konnte, die höher schmelzenden Anteile wurden mit Alkohol und Alkohol-Benzol-Mischung fraktioniert. Eine bequeme Trennungsmethode wurde bisher nicht gefunden.

⁶ Jenaische Ztschr. f. Naturwissensch. 13, 1. Suppl.-Heft 1, 1879.

Wie in den anderen Umbelliferenwurzeln, ist auch hier viel amorphes Harz vorhanden. Der in Petroläther lösliche Teil desselben wurde andauernd verseift und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt; aus der Ätherlösung erhielt man einen Stoff, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen ausfiel und den Fp. 132° zeigte. Die Cholestolprobe (rot-violett-blaugrün) und die Analyse wiesen auf ein *Sterin* hin.

Analyse:

3·031 mg Substanz gaben 3·295 mg H₂O und 9·370 mg CO₂, somit H 12·16, C 84·31 %.

Das Azetylprodukt dieses Körpers bildete glänzende Blättchen vom Fp. 118°.

Außerdem war ein niedrig schmelzender Stoff von wachsartiger Beschaffenheit nachweisbar. Aus den verseiften Anteilen wurden durch Mineralsäuren braune amorphe *Harzsäuren* ausgeschieden.

Der alkoholische Auszug der Wurzel ergab nichts Besonderes: der in Wasser unlösliche Anteil bestand aus harzartigen Körpern; der in Wasser lösliche Anteil enthielt beträchtliche Mengen *Traubenzucker* (Rechtsdrehung, Phenylglukosazon vom Fp. 203°) und kleine Mengen von *Basen* der Cholingruppe (Fällungen mit Kaliumquecksilberjodid und Natriumsilikowolframat). Eigentliche Gerbstoffe konnten nicht nachgewiesen werden.

Endlich wäre noch das reichliche Vorkommen von *Stärke* in Form sehr kleiner Körnchen zu erwähnen.

stoffien
diert
Mitteil
stoffe

Stuhle
tanisc

erschä
wobei
wiege
verse
nach
schüt
verse

aus A
und
nicht
es, a
lisier
punk
bar v
stoff

3·338
3·364

Abde
338, 3
Liebi

Zur Chemie der Flechten

II. *Alectoria ochroleuca* Ehrh.

Von

JOSEF KLIMA

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1933)

Die Flechtenart *Alectoria ochroleuca* enthält an Flechtenstoffen *l*-Usninsäure und *Barbatinsäure*, die beide eingehend studiert und strukturell aufgeklärt worden sind¹. Die folgende Mitteilung bezieht sich hauptsächlich auf die sonstigen Inhaltsstoffe der Flechte.

Das Material (3 kg lufttrocken) war auf dem Gipfel des Stuhlecks (Steiermark) gesammelt und von einem Fachmann botanisch bestimmt worden.

1. Zunächst wurde das gut zerkleinerte Material mit Azeton erschöpft und der so erhaltene Extrakt mit Petroläther behandelt, wobei ein darin löslicher Anteil (A) und ein der Menge nach überwiegender unlöslicher Anteil (B) erhalten wurde. Die Partie (A) verseifte man mit 5%iger alkoholischer Kalilauge und trennte nach Beseitigung des Alkohols das Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Äther in einen unverseifbaren Anteil (C) und einen verseifbaren (D).

Die Partie (C) war kristallinisch und konnte durch Umfällen aus Alkohol und Essigester farblos erhalten werden. Schmelzlinie und mikroskopisches Aussehen zeigten jedoch, daß die Substanz nicht einheitlich war. Durch Fraktionierung aus Essigester gelang es, als schwerer löslichen Bestandteil einen in Nadelchen kristallisierenden Stoff zu isolieren, der schließlich den konstanten Fließpunkt 65° zeigte, keine Sterinreaktionen gab und nicht azetylierbar war. Die Analyse zeigte, daß es sich um einen *Kohlenwasserstoff* handle.

3·338 mg Substanz gaben 10·480 mg CO₂ und 4·385 mg H₂O

3·364 mg „ „ 10·510 mg CO₂ „ 4·395 mg H₂O.

¹ ZOPF, Die Flechtenstoffe, Jena 1907, S. 108 und 237; BRIEGER, in Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. 1, 10, 1923, S. 278, 338, 389, 417 ff.; STRAUS, Dissertation, Freiburg i. Br. 1925; SCHÖPF und HENCK, Liebig's Ann. 459, 1928, S. 233—286.

Ber. für $C_{30}H_{62}$: C 85·31, H 14·69%.

Gef.: C 85·62, 85·21; H 14·70, 14·62%.

Paraffine sind in Wachsüberzügen phanerogamer Pflanzen des öfteren gefunden worden, bei Kryptogamen und speziell bei Flechten ist meines Wissens ihr Vorkommen bisher nicht mit Bestimmtheit festgestellt worden².

In den Mutterlaugen des Kohlenwasserstoffes war ein Körper enthalten, der die Sterinreaktionen zeigte, aber wegen zu geringer Substanzmenge nicht rein gewonnen werden konnte, außerdem mußte noch ein weiterer, bisher nicht isolierter Stoff vorhanden sein, da die Schmelzlinie des Gemisches bis über 200° reichte.

Die oben erwähnte Partie (D) wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; die ausgeschiedenen Fettsäuren waren dunkel gefärbt und flüssig; sie wurden in bekannter Weise nach der Methode von HAZURA oxydiert. Die gewaschenen und getrockneten Oxyfettsäuren extrahierte man zuerst mit Petroläther, um die etwa vorhandenen Fettsäuren abzutrennen, wobei tatsächlich eine kleine Menge solcher Säuren gewonnen wurde, die nach der Reinigung bei 60° schmolzen. Sodann extrahierte man das Oxydationsprodukt im Soxhlet mit wasserfreiem Äther. Die zuerst gewonnene Partie schmolz bei 125°, mehrere folgende bei 128°. Man vereinigte alle diese Anteile und kristallisierte sie öfters aus Alkohol um. Schließlich wurde ein kristallisiertes Produkt vom F. P. 128° erhalten.

Analyse:

3·811 mg Substanz gaben 9·527 mg CO_2 und 3·815 mg H_2O .

Ber. für $C_{18}H_{36}O_4$: C 68·35, H 11·45%.

Gef.: C 68·18, H 11·12%.

Es lag also *Dioxystearinsäure* vor.

Der in der Soxhlethülse verbliebene, in Äther sehr schwer lösliche Rückstand zeigte zunächst den Fp. 155°; nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol stieg derselbe auf 165°. Das gut kristallisierende Produkt erwies sich als *Tetraoxystearinsäure*.

Analyse:

3·055 mg Substanz gaben 6·948 mg CO_2 und 2·750 mg H_2O .

Ber. für $C_{18}H_{36}O_6$: C 62·06, H 10·34%.

Gef.: C 62·02, H 10·10%.

Hexaoxysäuren wurden nicht gefunden. Somit enthält die

² Vgl. ZELLNER, Chemie d. höheren Pilze, 1907, S. 10.

Flechte ursprünglich Öl- und Linolsäure neben wenig gesättigten Fettsäuren. In der sauren Unterlauge von der Abscheidung der Fettsäuren wurde Glyzerin mittels der bekannten Reaktionen nachgewiesen.

Der eingangs erwähnte Anteil (B) ist seiner Menge nach beträchtlich, bildet eine gelbgrüne, kristallinische Masse und besteht hauptsächlich aus den Flechtensäuren. Die Trennung der Barbatin- und Usninsäure nach STENHOUSE und GROVES bietet keine Schwierigkeiten. Man kocht mit Äther aus, läßt erkalten und filtriert die Ätherlösung ab. Diese Prozedur wird einige Male wiederholt. Die ätherischen Flüssigkeiten werden vom Lösungsmittel befreit; sie enthalten alle Barbatinsäure neben wenig Usninsäure. Die rohe *Barbatinsäure* wird durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt (Fp. 186°). Die in Äther ungelöst gebliebenen Anteile werden mit Benzol ausgekocht, wobei *Usninsäure* in Lösung geht, die durch Umkristallisieren aus Benzol leicht rein erhalten werden kann (Fp. 196°). Nach der Extraktion mit Benzol hinterbleibt noch ein Rückstand, der in siedendem Azeton löslich ist; es handelt sich um den kristallisierenden Stoff, von dem unten beim Alkoholauszug die Rede sein wird.

2. Nach der Behandlung mit Azeton wurde die Flechte mit Alkohol ausgekocht und der Extraktionsrückstand, dessen Menge gering war, mit heißem Wasser behandelt. Dabei fiel ein bräunlicher körniger Teil aus, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich war, mit Ausnahme von Eisessig. Aus diesem Lösungsmittel fiel er beim Verdünnen mit heißem Wasser in blaßgelben, amorphen Flocken aus, die im Exsikkator zu braunen Krusten eintrockneten. Behandlung mit Tierkohle in Eisessiglösung hatte keinen Erfolg. Laugen und Säuren lösten auch in der Wärme nicht und zeigten auch sonst keine merkbare Einwirkung. Der Körper ist doch wohl ein *Flechtenstoff*, obwohl er nicht kristallisiert und mit den Flechtenreagentien Ätzbaryt, Chlorkalk und Eisenchlorid keine Färbungen liefert.

Die oben erwähnte wässrige Lösung wurde mit Bleizucker geklärt, sodann mit H_2S entbleit, stark eingeeengt und mit Alkohol versetzt. Nach monatelangem Stehen schied sich eine geringe Menge von Kristallen aus, die abgesaugt und auf einem Tonteller von der zähen Mutterlauge getrennt wurden. Zur Reinigung kristallisierte man den Stoff wiederholt unter Verwendung von Tierkohle aus siedendem Alkohol um, ferner brachte man ihn durch Zusatz von Azeton zur heißen, alkoholischen Lösung in kristalli-

sierter Form zur Ausscheidung. Auch aus Isobutylalkohol ließ er sich kristallisiert erhalten. Der Körper schmolz bei 103° , war optisch inaktiv, in Wasser sehr leicht, in Alkoholen und Azeton schwer, in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht löslich; er reduzierte Fehlingsche Lösung nicht, lieferte mit Phenylhydrazin keine Verbindung, enthielt keinen Stickstoff. Im ganzen wiesen seine Eigenschaften auf einen Zuckeralkohol hin. Es war nahelegend, ihn mit *Erythrit* zu identifizieren, zumal auch die Analyse entsprechende Werte lieferte.

Analyse:

3·025 mg Substanz gaben 4·275 mg CO_2 und 2·165 mg H_2O

3·431 mg „ „ 4·910 mg CO_2 „ 2·435 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$: C 39·34, H 8·19%.

Gef.: C 38·60, 39·03; H 8·04, 7·94%.

Der Körper war azetylierbar. Das Azetylprodukt, in üblicher Weise bereitet, konnte aus Alkohol oder Essigester umkristallisiert werden; es war aber auch in siedendem Wasser löslich und fiel aus diesem Lösungsmittel in glasglänzenden Blättchen aus. Fp. 75° .

Analyse:

2·730 mg Substanz gaben 5·045 mg CO_2 und 1·570 mg H_2O .

2·556 mg „ „ 4·720 mg CO_2 „ 1·500 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$: C 49·65, H 6·27%.

Gef.: C 50·50, 50·36; H 6·40, 6·56%.

Trotz der ziemlich übereinstimmenden Analysendaten trage ich Bedenken, den Stoff ohne weiteres mit *i*-Erythrit für identisch zu erklären. Zunächst sind erhebliche Differenzen in den Schmelzpunkten zu konstatieren. Ein Mercksches Präparat, also wohl ein Flechtenerythrit, schmolz unscharf bei 116° , sein Tetraazetylprodukt bei $87\text{--}89^{\circ}$, während der oben beschriebene Stoff bei 103° , sein Azetylprodukt bei 75° schmolz. Abgesehen davon unterscheidet sich der Körper durch seine nadelförmige Kristallisation vom natürlichen Erythrit. Besonders auffallend ist aber die Verschiedenheit der Azetylprodukte: die aus dem Merckschen Präparate und einem von ZELLNER aus dem Maisbrand gewonnenen Erythrit dargestellten Azetylprodukte fallen aus siedendem Wasser in Form eines feinen, sandigen Kristallpulvers aus, während das Azetylprodukt des hier beschriebenen Körpers sich in weit größeren, durchsichtigen Kristallblättchen ausscheidet. Das Impfen der anderen Lösungen mit diesen Kristallen ist ohne Einfluß. Die Auf-

klärung dieser eigentümlichen Erscheinungen muß ich der Zukunft vorbehalten.

Der Syrup, aus dem sich der eben besprochene Stoff ausgeschieden hatte, enthielt noch kleine Mengen *Traubenzucker*, der durch die Darstellung des Glukosazons nachgewiesen wurde, ferner auch basische Stoffe, u. zw. wahrscheinlich *Cholin* (Darstellung des Jodquecksilbersalzes, des Silikowolframates und des Gold-doppelsalzes).

3. Der Wasserauszug enthielt reichlich *Lichenin*, so daß er beim Erkalten gallertig erstarrte. Die Lösung, in Pergamentschläuchen der Dialyse unterworfen, gab an Wasser außer Mineralstoffen nur geringe Mengen kristalloider Stoffe ab, die sich nicht mit Sicherheit identifizieren ließen.

Zur Chemie der höheren Pilze

(XXII. Mitteilung)

Über *Ganoderma lucidum* Leiß, *Hydnum imbricatum* L. und *Cantharellus clavatus* Pers.

Von

LEOPOLD LUKACS und JULIUS ZELLNER

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1933)

I. *Ganoderma lucidum* Leiß.

Das Material (1 kg lufttrocken) war uns von Herrn Prof. S. R. BOSE (Carmichael medical college, Calcutta) zur Verfügung gestellt worden, wofür wir ihm besten Dank sagen. Der Pilz kommt übrigens auch in Europa vor und ist durch einen gelb- bis rotbraunen, lackartigen Überzug des Hutes und Stieles gekennzeichnet. Chemische Daten über diese Art sind uns nicht bekannt geworden.

Die ledrig-holzige Substanz des Pilzes ist arm an löslichen Extraktstoffen, dieselbe Materialmenge ergab hintereinander 4.03% Ätherextrakt, 3.06% Alkoholextrakt und 5.47% Wassereextrakt.

Der Ätherextrakt, eine braune, teilweise kristallinische Masse bildend, wurde verseift und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung enthielt neben gelben, amorphen Substanzen einen kristallisierenden Körper, der nach öfterem Umlösen aus Alkohol und Essigester annähernd rein erhalten und als *Ergosterin* erkannt wurde (Fp. 163—165°; starke Liebermannsche Reaktion).

Analyse:

5.323 mg Substanz gaben 5.571 mg H₂O und 15.720 mg CO₂.

Ber. für C₂₇H₄₂O + H₂O: H 11.00, C 81.00%.

Gef.: H 11.71, C 80.54%.

Die wässrige Seifenlösung gab bei der Zerlegung mit verdünnter Mineralsäure eine reichliche, braune Ausscheidung von organischen Säuren. Nach dem Waschen und Trocknen extrahierte man diese mit Petroläther, der kleine Mengen von *Fettsäuren* aufnahm; die letzteren zeigten nach der Reinigung eine Schmelzlinie von 65—70°; der in Petroläther unlösliche Anteil

bestand aus amorphen, rotgelben *Harzsäuren* von ähnlicher Beschaffenheit wie die aus dem Alkoholauszug gewonnenen (s. unten).

Der Alkoholauszug, eine braune, etwas schmierige Masse darstellend, wurde mit warmem Wasser behandelt, das nur wenig Substanz aufnahm. Nach starkem Einengen und längerem Stehen schied sich eine sehr kleine Menge einer kristallinen Substanz aus, die sich nach der Reinigung als *Mannit* erwies (Nadeln aus heißem Alkohol vom Fp. 166°).

Analyse:

6.196 mg Substanz gaben 4.371 mg H₂O und 9.038 mg CO₂.

Ber. für: C₆H₁₄O₆: H 7.69, C 39.56%.

Gef.: H 7.89, C 39.78%.

Die braunen Mutterlaugen des Mannits enthielten keine Gerbstoffe. Die Hauptmenge des Alkoholauszuges war aber im Wasser unlöslich und bestand aus *harzartigen Stoffen*. Man nahm diese Masse in kaltem Azeton auf, wobei eine kleine Menge einer pulverigen, braunen, amorphen Substanz vom Habitus eines *Phlobaphens* ungelöst blieb. Der Rückstand der Azetonlösung ist ein tiefbraunes, sprödes *Harz* von eigentümlichem, an Naphthalin erinnernden Geruch, das schon auf dem Wasserbade schmilzt. Das Harz ist in wässriger Lauge vollkommen löslich, aus der braunroten Lösung werden durch verdünnte Salzsäure die Harzsäuren in gelbbraunen Flocken gefällt. Die rotbraune, alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief grünbraune Färbung, mit alkoholischem Blei- und Kupferazetat Trübungen bzw. unvollständige Fällungen. Das Harz löst sich leicht in Essigsäureanhydrid mit rotbrauner Farbe, die auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure in Dunkelbraun und tiefes Olivgrün übergeht. Die Azetylierung liefert kein kristallinisches Produkt, ebensowenig die (bei 180—200°) durchgeführte Kalischmelze. Bei dieser entsteht in kleiner Menge ein in Äther und Wasser löslicher Stoff vom Charakter eines mehrwertigen Phenols, der mit Eisenchlorid eine schwarzviolette Färbung liefert und durch Bleizucker gefällt wird, aber nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Auch die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführte Nitrierung führte nur zu amorphen Produkten.

Dieses Harz bildet den charakteristischen, lackartigen Überzug des Hutes und Stieles. Seine Menge beträgt etwa 1.5% der Trockensubstanz.

Von bloß in Wasser löslichen Stoffen fanden sich sehr leicht lösliche, durch Zusatz von viel Alkohol fällbare *Polysaccharide*, die sich als klumpige, zerfließliche Massen abscheiden. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure entstehen Pentosen (Furoreaktionen) und Hexosen (Phenylglukosazon vom Fp. 206 °).

Das mit indifferenten Lösungsmitteln erschöpfte Material bildet eine braune, torfartige Masse, die sich in verdünnter, wässriger Lauge schon in der Kälte größtenteils löst. Wird diese Lösung mit verdünnten Mineralsäuren übersättigt, so fallen tiefbraune, flockige Massen aus, die zu harten, krümeligen Stücken eintrocknen. Sie ähneln manchen Humussäuren. Ihre relative Menge ist sehr bedeutend. Eine nähere Untersuchung dieser Stoffe, die auch aus anderen Polyporeen (z. B. *Polyporus fomentarius*, *igniarius*, *hispidus*) erhalten werden können, erschien vorläufig aussichtslos.

Der Mineralstoffgehalt des Pilzes betrug 5.57% der Trockensubstanz.

II. *Hydnum imbricatum* L.

(Bearbeitet von LEOPOLD LUKÁCS.)

Bezüglich der chemischen Bestandteile dieses Pilzes liegen in der Literatur nur sehr spärliche Angaben vor, und zwar von NAUMANN¹ bezüglich des Gerbstoffgehaltes und von MÖRNER² und UFFELMANN³ bezüglich der Proteinstoffe.

Das Material stammte aus Turnau (Obersteiermark) und wog lufttrocken 750 g. Da die Untersuchung mit Ausnahme eines Farbstoffes keine spezifischen Stoffe zutage förderte, sollen im folgenden nur kurz die Ergebnisse angeführt werden.

1. Petrolätherextrakt. Nach der Verseifung mit alkoholischer Lauge fand sich im unverseifbaren Anteil *Ergosterin* (F. P. 164—166°) und in dessen Mutterlaugen ein niedriger schmelzendes Sterin (Fungisterin?). Der verseifbare Anteil lieferte: a) feste Fettsäuren von der Schmelzlinie 58—63° und dem Neutralisationswert 189.4, hauptsächlich aus Stearinsäure bestehend, b) relativ reichlich flüssige Fettsäuren, die bei der Oxydation nach HAZURA ein nahezu einheitliches Produkt lieferten. Der F. P. desselben lag nach der Reinigung bei 131—134 °.

¹ Über den Gerbstoff der Pilze, Dissertation, Dresden 1895.

² Chem. Centr. 1886, S. 809.

³ Chem. Centr. 1887, S. 370.

Analyse:

3·965 mg Substanz gaben 4·092 mg H_2O und 9·897 mg CO_2 .

Ber. für $C_{18}H_{36}O_4$: H 11·47, C 68·35%.

Gef.: H 11·58, C 68·25%.

Es lag somit Dioxystearinsäure vor, demgemäß bestanden die nativen, ungesättigten Säuren im wesentlichen aus *Ölsäure*.

Das nach der oben erwähnten Verseifung aufgefangene alkoholische Destillat zeigte einen widerlichen Geruch und alkalische Reaktion; man übersättigte mit Salzsäure, dampfte zur Trockne ein und nahm den weißen, salzartigen Rückstand mit 90%igem Alkohol auf. Die Lösung lieferte nach dem Eindunsten ein Platindoppelsalz, das gelbe Blättchen vom F. P. 240° bildete.

Analyse:

5·633 mg Substanz gaben 2·105 mg Platin, somit Pt 37·36%.

Ber. für $(C_3H_{10}N)_2PtCl_6$: Pt 36·93%.

Es handelte sich also um das Platindoppelsalz des *Trimethylamins*.

2. Alkoholextrakt. Hauptbestandteil ist *Mannit*, der nach dem Einengen der Lösung massenhaft auskristallisierte. Dreimaliges Umkristallisieren aus wässrigem Azeton oder Alkohol genügte zur Reinigung. F. P. 166°.

Analyse:

3·362 mg Substanz gaben 2·322 mg H_2O und 4·877 mg CO_2 .

Ber. für $C_6H_{14}O_6$: H 7·69, C 39·56%.

Gef.: H 7·72, C 39·56%.

Die Mutterlauge der Rohabscheidung des Mannits gab beim Verdünnen mit Wasser einen braunen, flockigen Niederschlag von den Eigenschaften eines *Phlobaphens*. Nach Beseitigung desselben wurde die Lösung mit Bleizucker gefällt. Der so erhaltene Niederschlag lieferte nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff einen braunen, amorphen *Farbstoff*. Dieser ist in den dunkel gefärbten Schuppen der Hutoberfläche lokalisiert; er wurde nicht weiter untersucht. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde entbleit und eingeeengt; ein Teil dieser Lösung wurde auf Traubenzucker geprüft, der aber nicht nachweisbar war; ein anderer Teil wurde mit Kieselwolframsäure gefällt und der entstandene Niederschlag mit Ätzbaryt zerlegt und in bekannter Weise weiterverarbeitet. Schließlich stellte man ein Golddoppelsalz her, das nach dreimaligem Umlösen aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser bei 250° schmolz.

Analyse:

0.1194 g Substanz gaben 0.0536 g Gold.

Ber. für $C_5H_{14}ON \cdot AuCl_4$: Au 44.49%.

Gef.: Au 44.89%.

Es handelt sich daher um das Golddoppelsalz des *Cholins*.

3. Wasserauszug. Dieser enthielt Polysaccharide, die bei der Hydrolyse mit Salzsäure wohl Pentosen, aber keine der verbreiteten Hexosen (Glukose, Fruktose, Galaktose) lieferten.

3. *Cantharellus clavatus* Pers.

Bezüglich dieses Pilzes sind uns keine chemischen Angaben bekannt geworden; es ist dies einigermaßen auffallend, als die Art keinesfalls selten ist und über den nahverwandten *C. cibarius* Fr. eine ziemlich ausgiebige Literatur vorliegt.

Das Material stammte aus der Umgebung von Turnau (Obersteiermark) und wog lufttrocken 800 g. Das Untersuchungsergebnis ist in aller Kürze folgendes:

1. Petrolätherauszug. Er bildete eine dunkelbraune, halbflüssige Masse von charakteristischem Pilzgeruche (ätherisches Öl, das anscheinend bei fleischigen Pilzen weit verbreitet ist). Von unverseifbaren Stoffen wurde *Ergosterin* in annähernd reinem Zustand isoliert (Sinterung bei 154°, F. P. 163°); daneben ist noch ein zweites Sterin (Fungisterin) vorhanden. Zerebrosidartige Stoffe waren nicht nachweisbar. Von verseifbaren Stoffen konnten isoliert werden: *feste Fettsäuren* in relativ geringer Menge, Schmelzlinie 68—71°, vorwiegend aus Stearinsäure bestehend, daneben ist eine Fettsäure von höherem Schmelzpunkt vorhanden; ferner *flüssige Fettsäuren* in verhältnismäßig größerer Menge, ganz überwiegend aus *Ölsäure* bestehend; die Oxydation nach HAZURA lieferte ausschließlich Dioxystearinsäure, die leicht rein erhalten werden konnte (F. P. 133—134°).

Analyse:

3.005 mg Substanz gaben 3.110 mg H_2O und 7.513 mg CO_2 .

Ber. für $C_{18}H_{36}O_4$: H 11.45, C 68.35%.

Gef.: H 11.50, C 68.18%.

2. Alkoholauszug. Beim Einengen schied sich eine sehr reichliche Kristallisation aus, die durch Umkristallisieren aus wässrigem Methyl- oder Äthylalkohol leicht rein erhalten werden konnte (Nadeln, F. P. 166°). Es lag *Mannit* vor.

Analyse:

3.543 mg Substanz gaben 2.519 mg H_2O und 5.133 mg CO_2 .

Ber. für $C_6H_{14}O_6$: H 7.69, C 39.56%.

Gef.: H 7.87, C 39.51%.

Die vom Mannit abgesaugte Flüssigkeit, die ziemlich dunkel gefärbt ist, wurde mit basischem Bleiazetat versetzt, das färbende Substanzen fällt. Der Pilz enthält zwei *Farbstoffe*, einen blaßpurpurvioletten und einen grünlichgelben, die in einem genetischen Zusammenhang zu stehen scheinen; sie sind schwer zu fassen, ihre Menge ist gering, sie sind leicht veränderlich und anscheinend nicht kristallisiert. Sie konnten daher nicht näher untersucht werden. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde entbleit und eingeeengt; es enthielt geringe Mengen von *Glukose* (Rechtsdrehung, Reduktion der Fehlingschen Lösung, Phenylglukosazon vom F. P. 203°); Mykose war nicht nachweisbar, hingegen basische Stoffe, die durch Fällung mit kieselwolframsaurem Natrium in schwach salzsaurer Lösung isoliert wurden. Dieses Reagens ist günstiger als das früher häufig verwendete Kaliumquecksilberjodid, weil die Abscheidung der Basen weit einfacher und daher weniger verlustreich ist. Das schließlich dargestellte Golddoppelsalz war tief gelb gefärbt und schmolz nach mehrfachem Umkristallisieren aus wenig sehr verdünnter, siedender Salzsäure bei 250°.

Analyse:

0.1522 g Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0.0670 g Gold.

Ber. für $C_6H_{14}ON.AuCl_4$: Au 44.49%.

Gef.: Au 44.02%.

Die zugrunde liegende Base war somit *Cholin*.

3. Der Wasserauszug enthielt *Polysaccharide*, die durch Fällen mit Alkohol und Dialyse nach Möglichkeit von Begleitstoffen befreit wurden. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure lieferten sie wenig Pentosen und Glukose, keine Mannose und Galaktose.

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XVIII

Über Schwankungerscheinungen bei anodischer Passivierung

Von

WOLF JOHANNES MÜLLER

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe
an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1933)

In einer Reihe von Arbeiten habe ich in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern die Gültigkeit des Flächenbedeckungsgesetzes bei anodischer Passivierung

$$t = C + A \left(-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right) \quad (1)$$

wo $C = \frac{s \delta}{k(1-u)} \frac{F_0}{i_0}$ und $A = \frac{s \delta^2}{\alpha k(1-u) w_0}$ ist, nachgewiesen. Bei der Prüfung des Gesetzes wurde so verfahren, daß der Wert von $C = t_p$, die Passivierungszeit, aus dem schnellen Abfall der Strom-Zeitkurve abgelesen wurde. Theoretisch entspricht diese Konstante dem Wert der Zeit, bei welchem die in der Klammer hinter A stehende Funktion den Wert Null annimmt.

Dieser Wert der Funktion wird nun nicht in allen Fällen erreicht. Beim Eintreten chemischer Passivierung biegt die Strom-Zeitkurve bei höheren Werten ab, es kann auch der Fall eintreten, daß bei reiner Bedeckungspassivität durch das vorherige Eintreten der „Tiefenbedeckung“ dieser Wert der Funktion nicht mehr erreicht wird. In diesen Fällen war man bei der bisherigen Art der Auswertung auf eine Schätzung der Konstanten C angewiesen. Man sieht ohne weiteres, daß schon eine kleine Änderung in der Konstanten C bewirken muß, daß die konstant erscheinende Größe A einen sehr wesentlichen Gang aufweist.

Dieser Übelstand läßt sich in nachstehend beschriebener Weise, welche zudem einen weiteren Einblick in die Vorgänge der Bedeckung gestattet, vermeiden.

Nach Gleichung 1 läßt sich schreiben

$$A = \frac{t - C}{-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i}} = \frac{t - C}{H + L}$$

d. h. bei Zutreffen des Bedeckungsgesetzes in der obigen Form, muß die Funktion $H + L$ beim Auftragen mit der Zeit eine gerade Linie ergeben. In dieser geraden Linie entspricht der Schnittpunkt mit der t -Achse der Konstanten C , die Neigung der Geraden der Konstanten A . Bei Durchführung dieser graphischen Darstellung ergeben sich, wie in einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, folgende Erscheinungen:

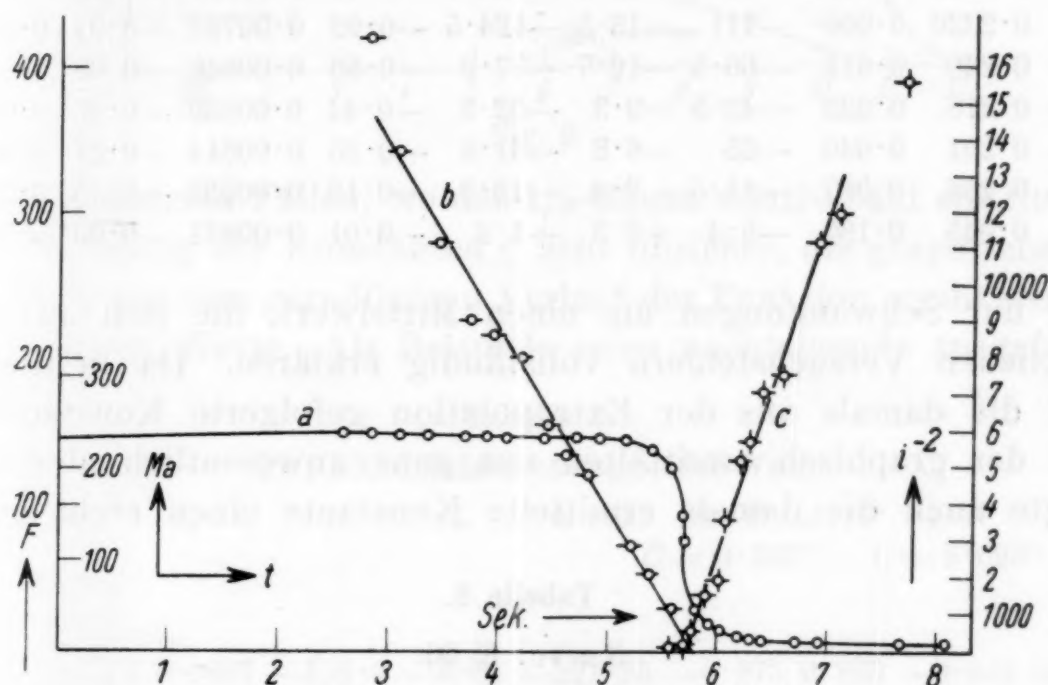


Fig. 1.

Trägt man die Werte der Funktion von Anfang an mit der Zeit auf, so sind die ersten ermittelbaren Zahlen für die Funktion immer sehr groß und fallen rasch ab. Diese rasche Abfallszeit entspricht der Zeit, wo noch keine Bedeckung auftritt und hängt natürlich von der größeren oder kleineren Schnelligkeit des Einsetzens der Bedeckung, d. h. der Keimbildung, ab. Als Beispiel sei die der Fig. 3 in der Arbeit „Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XVII“ gegebene Kurve für Kupfer in gesättigter Kupfersulfatlösung gegeben. Diese Kurve ist in Fig. 1 zusammen mit der Strom-Zeitkurve und der darauffolgenden $1/i^2$ -Kurve aufgezeichnet. Die Konstante C ergibt graphisch 5.86, während in der damaligen Rechnung $C = 5.84$ angenommen war. In der nachfolgenden Tabelle ist die Konstante A nochmals mit der hier ermittelten Zeit der Konstante C aufgeschrieben. Sie zeigt tatsäch-

Tabelle 1.

Kupfer in gesättigter Kupfersulfatlösung.

$$i_0/F_0 = 0.306 \text{ Amp/cm}^2.$$

t	i	i_0-i	H	L	$L+H$	$t-C$	A	$t-C$	A
						$C = 5.84$		$C = 5.86$	
2.85	0.2385	0.0025	-400	-19.2	-419.2	-2.99	0.00715	-3.01	0.00728
3.10	0.2379	0.0031	-322	-18.0	-340.0	-2.74	0.00820	-2.76	0.00815
3.40	0.2368	0.0042	-238	-16.8	-254.8	-2.44	0.00964	-2.46	0.00972
3.70	0.2362	0.0048	-209	-16.2	-225.2	-2.14	0.00964	-2.16	0.00961
3.95	0.2360	0.0050	-200	-16.0	-216.0	-1.89	0.00896	-1.91	0.00886
4.20	0.2358	0.0052	-193	-15.8	-208.8	-1.64	0.00793	-1.66	0.00801
4.45	0.234	0.007	-143	-14.6	-157.6	-1.39	0.00894	-1.41	0.00889
4.73	0.2325	0.0085	-117	-13.7	-130.7	-1.01	0.00864	-1.03	0.00792
4.92	0.2320	0.009	-111	-13.5	-124.5	-0.92	0.00732	-0.94	0.00762
5.19	0.230	0.011	-66.5	-12.7	-77.2	-0.66	0.00846	-0.68	0.00879
5.40	0.218	0.033	-43.5	-9.3	-52.8	-0.44	0.00835	-0.46	0.00878
5.59	0.201	0.040	-25	-6.8	-31.8	-0.25	0.00814	-0.27	0.00852
5.71	0.154	0.087	-11.5	2.4	-13.9	-0.13	0.00935	-0.15	0.0108
5.83	0.045	0.196	-5.4	+6.3	+1.2	-0.01	0.00831	-0.03	0.0251

lich nur Schwankungen um einen Mittelwert, die sich aus den möglichen Versuchsfehlern vollständig erklären. Da in diesem Fall die damals aus der Extrapolation gefolgerte Konstante C von der graphisch ermittelten nur ganz unwesentlich abweicht, zeigte auch die damals ermittelte Konstante einen recht guten

Tabelle 2.

Kurve: K 30.

Eisen in 0.996 n. Schwefelsäure.

$$i_0/F_0 = 0.464 \text{ Amp./cm}^2.$$

t	i	i_0-i	H	L	$L+H$	$t-C$	A	$t-C$	A
						$C = 1085$		$C = 1075$	
20	0.034	0.001	-1000	-95	-1095	-1065	0.98	-1055	0.96
40	0.03325	0.00175	-571	-92	-673	-1045	1.56	-1035	1.54
60	0.0325	0.0025	-400	-81	-481	-1025	2.18	-1025	2.14
100	0.032	0.003	-334	-67.1	-401.1	-985	2.45	-975	2.44
200	0.0312	0.0038	-256	-59.9	-315.9	-885	2.75	-875	2.78
300	0.0304	0.0046	-217	-52.8	-269.8	-785	2.89	-775	2.86
400	0.0296	0.0054	-185	-49.6	-234.6	-685	2.89	-675	2.86
500	0.0289	0.0061	-151	-43.7	-204.7	-585	2.89	-575	2.83
600	0.028	0.007	-143	-39.3	-172.3	-485	2.84	-475	2.77
700	0.026	0.009	-111	-29.7	-140.5	-385	2.77	-375	2.69
800	0.022	0.013	-76.8	-22.8	-99.6	-285	2.86	-275	2.77
900	0.0175	0.0175	-57.0	-13.2	-70.2	-185	2.53	-175	2.51
1000	0.0128	0.0228	-43.8	+16.9	-26.9	-85	3.16	-75	2.78
1100	0.0069	0.0281	-35.6	+40.3	+4.7	+15	3.30	+30	5.32

Wert. Die nächste Fig. 2 (K 30) zeigt eine an Eisen in n. H_2SO_4 aufgenommene Kurve, welche ebenfalls einen linearen Verlauf zeigt.

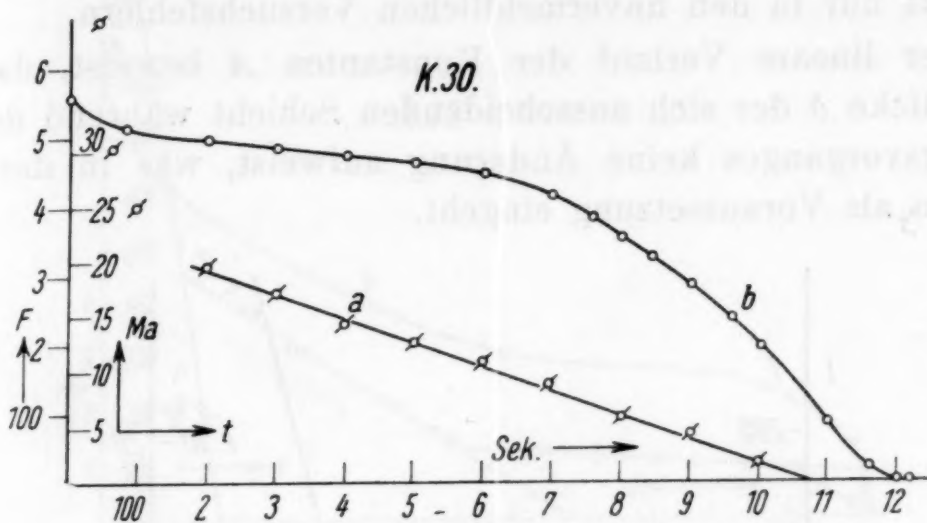


Fig. 2.

In anderen Fällen, wo das $1/\sqrt{t}$ -Gesetz relativ bald eintritt, ist die Schätzung der Konstanten C sehr unsicher, die graphische Ermittlung aus dem geradlinigen Verlauf der Funktion ergibt wesentlich bessere Werte. Als Beispiele seien nachfolgende ausgeführt:

Tabelle 3.

Pb; Akkumulatorensäure; 3.5 Volt.

$t_{\text{sec.}}$	i	$i_0 - i$	H	L	$L + H$	$t - C$	$A \cdot 10^2$	$t - C$	$A \cdot 10^2$
						$C = 0.325''$	$C = 0.093''$		
0.00	0.613								
0.02	0.620 = i_0								
0.05	0.6113	0.0087	-115.0	-6.85	-121.85	-0.275	0.225	-0.043	0.0353
0.06	0.6090	0.0110	-90.9	-6.47	-97.4	-0.265	0.272	-0.033	0.0340
0.07	0.6050	0.0150	-66.6	-5.96	-72.6	-0.255	0.351	-0.023	0.0320
0.075	0.5980	0.0220	-45.5	-5.32	-50.8	-0.250	0.492	-0.018	0.0354
0.080	0.5900	0.0300	-33.3	-4.80	-38.1	-0.245	0.644	-0.013	0.0341
0.085	0.5650	0.0550	-18.2	-3.75	-21.95	-0.240	1.08	-0.008	0.0355
0.090	0.5410	0.0790	-12.65	-3.10	-15.75	-0.235	1.49		
0.095	0.4950	0.1250	-8.00	-2.22	-10.22	-0.230	2.25		
0.100	0.4110	0.2090	-4.78	-1.09	-5.87	-0.225	3.84		
0.105	0.3540	0.2660	-3.76	-0.46	-4.22	-0.220	5.21		
0.110	0.3126	0.3074	-3.25	-0.026	-3.28	-0.215	6.54		
0.115	0.2840	0.3360	-2.98	+0.270	-2.71	-0.210	7.74		
0.120	0.2660	0.3540	-2.83	+0.423	-2.41	-0.205	8.52		

Tabelle 3 zeigt die Auswertung des in Fig. 3 wiedergegebenen Diagramms für die Passivierung von Blei in Akkumulatorensäure. Die in Spalte 8 mit einem geschätzten Wert von C berechnete Konstante A zeigt einen stärkeren Gang. Aus der graphischen Darstellung der Funktion Kurve B in Fig. 3 zeigt

sich, daß dieselbe absolut geradlinig verläuft. Die mit dem so ermittelten Wert von C berechnete Konstante A zeigt im Gegensatz zu der in der vorherigen Spalte angeführten keinen Gang und schwankt nur in den unvermeidlichen Versuchsfehlern.

Der lineare Verlauf der Konstanten A beweist, daß die Schichtdicke δ der sich ausscheidenden Schicht während des Bedeckungsvorganges keine Änderung aufweist, was in der Gleichung ja als Voraussetzung eingeht.

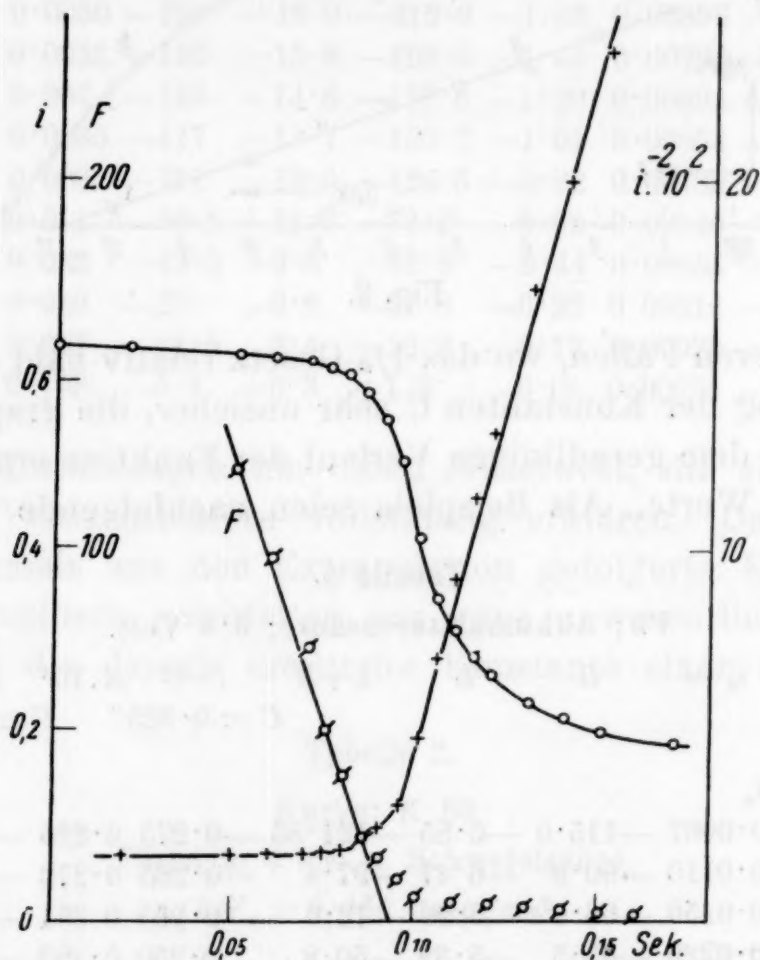


Fig. 3.

In anderen Fällen hat es sich aber durch die Anwendung der graphischen Methode gezeigt, daß diese Voraussetzung nicht immer zutrifft. Als Beispiele sind nachfolgend einige Kurven aus der Dissertation des Herrn EMMERICH LÖW angeführt¹. Für die in Fig. 4 dargestellte Strom-Zeitkurve (K 25) für Eisen in n. Schwefelsäure bei einer Anfangsstromdichte von $9,3 \times 10^{-3}$ Amp/cm² zeigen die nach der Konstanten berechneten Passivierungszeiten den in Spalte 8 angegebenen Verlauf. Man sieht, daß von einer Konstanz keine Rede ist. In der Fig. 4 sind als Kurve a die Werte

¹ In dieser Arbeit, über welche demnächst ausführlich berichtet wird, ist das Verhalten des Eisens bei Passivierung mit sehr niedrigen Stromdichten behandelt.

der Funktion $H + L$ aufgetragen. Man sieht ohne weiteres, daß als Gesamtverlauf eine mehrfach geknickte Gerade herauskommt. Für

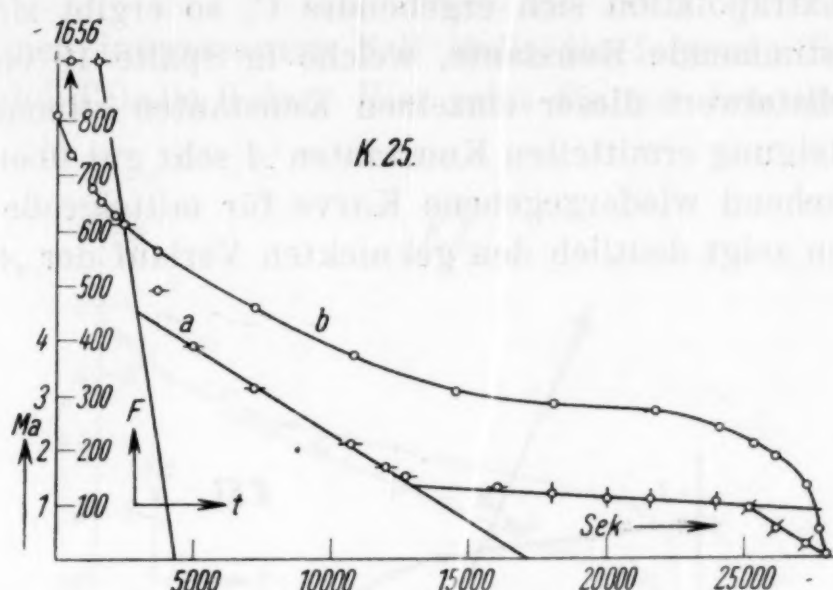


Fig. 4.

Tabelle 4.

Kurve: K 25.

Eisen in 0.9965 n. Schwefelsäure.

$$i_0/F_0 = 9.3 \cdot 10^{-3} \text{ Amp/cm}^2.$$

$t \cdot 10^{-2}$	$i \cdot 10^3$	$(i_0 - i) \cdot 10^3$	H	L	$L + H$	$t - C$	A	$t - C$	A
						$C = 27440$		$C = 17800$	
5	7.45	0.65	-1420	-236	-1656	-26940	16.3	-17300	10.5
15	6.75	1.35	-741	-161	-902	-25940	26.4	-16300	17.80
25	6.05	2.05	-489	-129	-618	-24940	41.2	-15300	24.91
36	5.6	2.5	-400	-98	-489	-23840	49.0	-14200	29.1
50	5.10	3.00	-333	-65	-398	-22440	56.4	-12800	32.1
72	4.55	3.55	-282	-34	-316	-20240	64.2	-10200	32.1
80	4.35	3.75	-268	-18	-376	-19440	51.6	-8200	32.8
108	3.3	4.8	-230	+18	-212	-16680	78.1	-7000	32.9
120	3.25	4.85	-206	+34	-172	-15440	89.2	-5800	32.9
144	2.94	5.16	-194	+49	-145	-13040	81.0	-480	32.9
						$C_2 = 52000$			
160	2.80	5.30	-190	+62	-127	-11440	8.93	-36000	292
180	2.83	5.27	-189	+69	-125	-9440	7.82	-34000	276
200	2.75	5.35	-187	+74	-118	-7440	6.25	-32000	275
216	2.70	5.4	-185	+76	-114	-4840	6.91	-30400	269
240	2.4	5.7	-176	+79	-105	-3440	3.17	-28000	269
252	2.05	6.05	-166	+86	-99	-2240	2.33	-26800	272
						$C_3 = 27900$			
252	2.05	6.05	-166	+86	-99	-2240	2.33	-2700	27.2
260	1.85	6.25	-160	+115	-55	-1440	2.62	-1900	34.2
273	1.45	6.65	-151	+124	-27	-140	0.50	-600	22.4
276	0.5	7.60	-132	+169	+37	+160	0.44		

jede dieser geraden Linien ergibt sich extrapoliert ein anderes C . Berechnet man die Konstante A für jede dieser Geraden, nämlich aus der Extrapolation sich ergebendes C , so ergibt sich jeweils eine gut stimmende Konstante, welche in Spalte 10 eingetragen ist. Der Mittelwert dieser einzelnen Konstanten stimmt mit den aus der Steigung ermittelten Konstanten A sehr gut überein. Auch die nachstehend wiedergegebene Kurve für mittelgroße Passivierungszeiten zeigt deutlich den geknickten Verlauf der A -Geraden

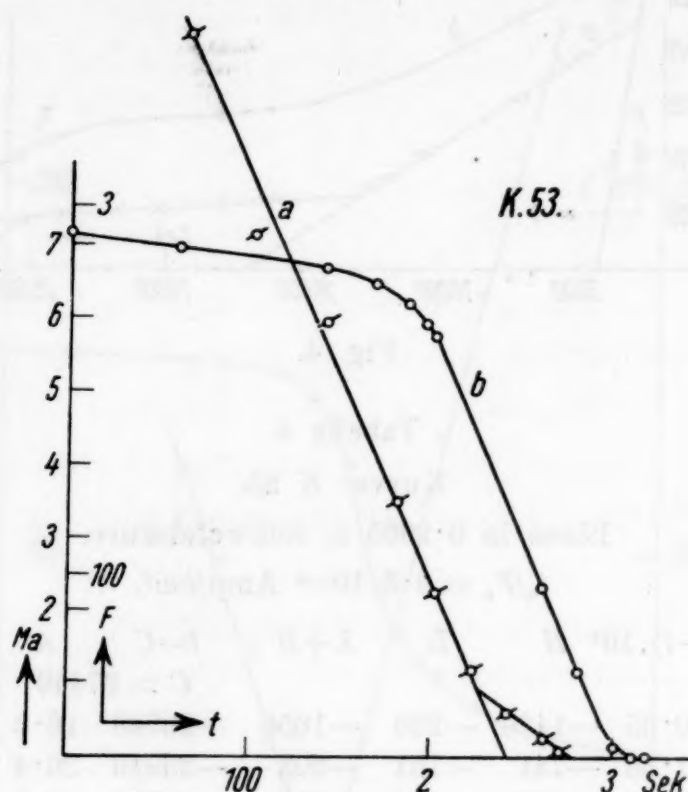


Fig. 5.

Tabelle 5.

Kurve: K 53.

Eisen in 0.996 n. Schwefelsäure.

$$i_0/F_0 = 0.0788 \text{ Amp/cm}^2.$$

	i	$i_0 - i$	H	L	$L + H$	$t - C$	A	$t - C$	A
						$C = 273.6$		$C_1 = 240$	
30	0.0705	0.0015	-665	-64	-729	-243	3.34	-210	2.91
60	0.069	0.003	-334	-58.7	-392	-213.6	5.42	-180	4.61
100	0.068	0.004	-250	-39	-289	-173	6.15	-140	4.82
140	0.067	0.005	-200	-37	-237	-133.6	5.61	-100	4.26
180	0.063	0.009	-111	-27	-138	-93	6.72	-60	4.35
200	0.058	0.014	-71.2	-19	-90	-73.6	8.1	-40	4.41
220	0.046	0.026	-38.4	-7.7	-46.1	-53	11.7	-20	4.31
								$C_2 = 273.6$	
240	0.034	0.038	-26.3	+1.6	-24.7	-33	13.4	-33	13.4
260	0.023	0.049	-20.4	+10.4	-10	-13.6	13.6	-13.6	13.6
270	0.022	0.053	-19	+16.4	-2.65	-3.6	13.5	-3.6	13.5
280	0.012	0.050	-16.7	+21.4	+4.7	+4.7	13.6	+6.4	13.6

Die zugehörige Tabelle 5 zeigt wieder, daß man auf diesem Wege für die einzelnen Abschnitte zu gut stimmende Konstanten A bekommt.

Einen interessanten Fall stellt die folgende Kurve Fig. 6 (K 2) und Tabelle 6 dar. Hier zeigt die mit dem aus der Kurve

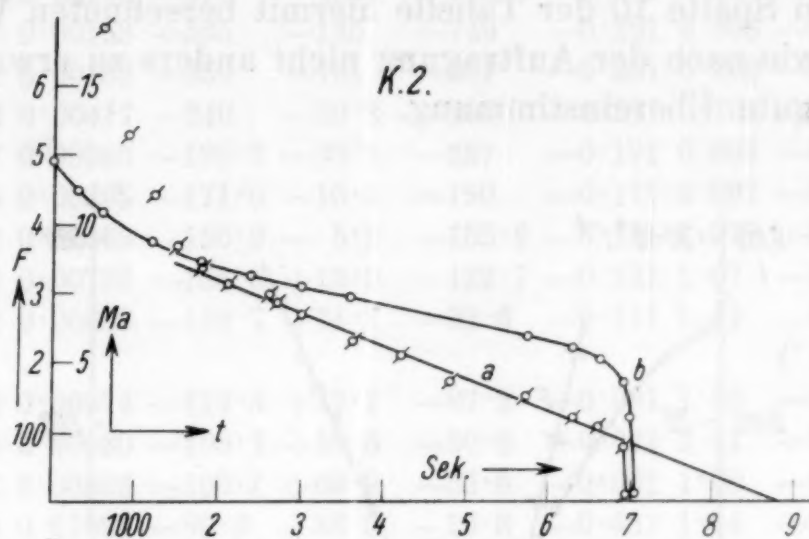


Fig. 6.

Tabelle 6.

Kurve: K 2.

Eisen in 0.996 n. Schwefelsäure.

$$i_0/F_0 = 1.66 \cdot 10^{-2} \text{ Amp/cm}^2.$$

t	i	$i_0 - i$	H	L	$L + H$	$t - C$	A	$t - C$	A
						$C = 6988$		$C = 8900$	
300	0.01112	0.0011	-912	-188	-1100	-6688	6.05	-8600	7.80
600	0.0105	0.0018	-554	-139	-693	-6388	9.15	-8300	12.10
900	0.0099	0.0024	-417	-113	-530	-6088	11.4	-8000	15.20
1200	0.0094	0.0029	-346	-95	-441	-5788	12.6	-7700	17.42
1500	0.0089	0.0034	-294	-78	-372	-5488	14.2	-7400	19.90
1800	0.0086	0.0037	-271	-69	-340	-5188	15.2	-7100	20.91
2100	0.0084	0.0039	-256	-63	-319	-4888	15.4	-6800	21.30
2400	0.0082	0.0041	-244	-56	-300	-4588	15.4	-6500	21.60
2700	0.0080	0.0043	-234	-50	-284	-4288	15.3	-6200	21.81
3000	0.0078	0.0045	-223	-44	-267	-3988	15.4	-5900	21.98
3600	0.0074	0.0049	-204	-33	-237	-3388	14.6	-5300	22.10
4200	0.0071	0.0052	-193	-26	-219	-2788	13.8	-4700	21.60
4800	0.0066	0.0057	-176	-1.1	-177.1	-2188	12.2	-4100	23.10
5700	0.0060	0.0063	-159	+1.5	-157.5	-1288	8.2	-3200	20.40
6300	0.0055	0.0068	-147	+15.8	-121.2	-688	5.7	-2600	21.46
6600	0.0051	0.0072	-139	+28	-111	-388	3.5	-2300	20.70
6900	0.0043	0.0080	-125	+48	-77	-88	1.2	-2000	26.00
						$C_2 = 6988$			
6980	0.0030	0.0093	-108	+91	-17	-8	0.47	-8	0.47
7020	0.0016	0.0107	-93.5	+162	+68.5	+32	0.46	+32	0.46

ermittelten C gerechnete Konstante A einen Gang um ungefähr eine Zehnerpotenz. Durch die Auftragung der Funktion $H + L$ zeigte sich sofort, daß hier der Hauptverlauf sehr langsam vor sich geht, wodurch die Konstante C für diesen Teil größer (8900), statt 6988 wurde.

Die in Spalte 10 der Tabelle hiermit berechneten Werte von A zeigen, wie nach der Auftragung nicht anders zu erwarten war, eine sehr gute Übereinstimmung.

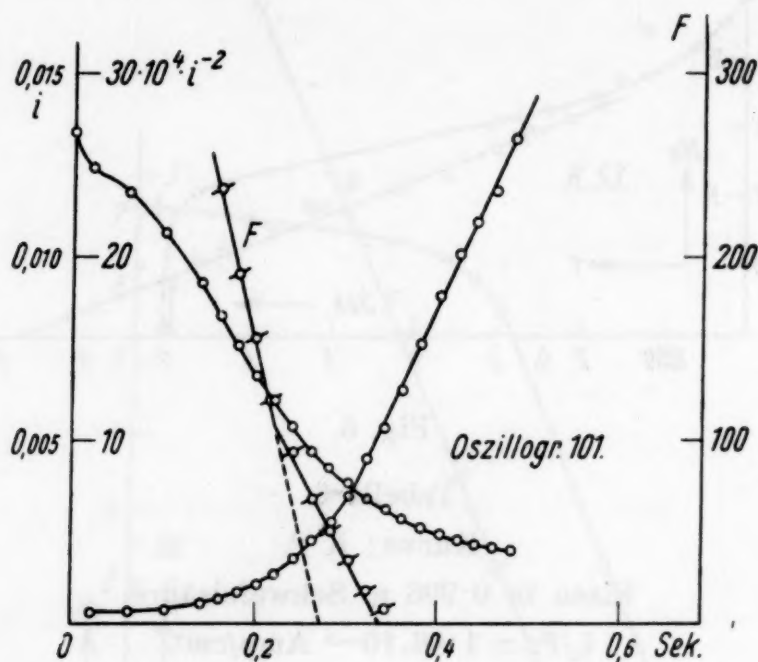


Fig. 7.

Auch die aus meiner Arbeit mit W. MACHU (XV), Über die passivierende Wirkung von Oxydschichten bei anodischer Passivierung von Eisen in neutraler Na_2SO_4 -Lösung berechneten Konstanten A zeigen manchmal eine weniger gute Übereinstimmung und beziehen sich manchmal nur auf einen verhältnismäßig kurzen Zeitabschnitt. Betrachtet man das Beispiel auf Seite 372, so zeigt die Konstante A , wie aus nachfolgender Tabelle 7 hervorgeht, mit der geschätzten Konstante $C = 0,351$ berechnet, einen starken systematischen Gang. Aus der Fig. 7, in welcher die Funktion $H + L$ aufgetragen ist, geht hervor, daß für den ersten Teil der Kurve eine Konstante $C = 0,288$ und für den letzten Teil der Kurve eine Konstante $C = 0,340$ gültig ist. Das Ansteigen der Konstante A bis 0,14 Sekunden entspricht der Einstellung der Sättigungskonzentration, bis 0,24 Sekunden ist $C = 0,288$ und von da ab $C = 0,340$. Man sieht, daß die so berechneten Konstanten gegenüber den in der Spalte 3 angeführten eine bemerkenswerte Konstanz zeigen.

Tabelle 7.

Oszillogramm 101; Fe; 1 n. Na₂SO₄-Lösung 1·51 Volt.

t	i Amp/cm ²	$i_0 - i$	H	L	$L+H$	$t-C$	$A \cdot 10^3$	$t-C$	$A \cdot 10^3$
						$C = 0 \cdot 351''$	$C = 0 \cdot 288''$		
0·00	0·01340	$= i_0$							
0·02	0·01237	0·00103	—970	—185	—1155	—0·331	0·269	—0·268	0·233
0·06	0·01172	0·00168	—595	—145	—740	—0·291	0·393	—0·288	0·308
0·10	0·01058	0·00182	—550	—131	—681	—0·251	0·269	—0·188	0·276
0·14	0·00923	0·00417	—240	—59·3	—299	—0·211	0·705	—0·148	0·496
0·16	0·00837	0·00503	—198·7	—38·1	—237	—0·191	0·806	—0·128	0·539
0·18	0·00755	0·00585	—171·0	—19·1	—190	—0·171	0·897	—0·108	0·569
0·20	0·00672	0·00668	—150·0	— 5·2	—155·2	—0·151	0·977	—0·088	0·568
0·22	0·00608	0·00732	—136·6	+13·9	—122·7	—0·131	1·07	—0·068	0·557
0·24	0·00532	0·00808	—123·7	+31·1	—92·6	—0·111	1·19	—0·048	0·518
								$C = 0 \cdot 340''$	
0·26	0·00466	0·00874	—114·3	+47·1	—67·2	—0·091	1·35	—0·080	1·19
0·28	0·00420	0·00920	—108·7	+58·5	—50·2	—0·071	1·41	—0·060	1·19
0·30	0·00377	0·00963	—103·7	+69·9	—33·8	—0·051	1·50	—0·040	1·18
0·32	0·00333	0·01007	—99·3	+82·5	—16·8	—0·031	1·84	—0·020	1·19

Die Bedeutungen dieser Feststellungen liegen in zwei Richtungen. Einmal ist die Genauigkeit der Ermittlung der Konstanten A und C , welche, wie z. B. in der Arbeit Nr. XV mit MACHU gezeigt, für die weitere Berechnung grundlegend ist, sicherer geworden. Andererseits gewinnt man durch diese Art einen tieferen Einblick in die Vorgänge bei der Bedeckung. Betrachtet man die

Formel für die Konstante $A = \frac{s \delta^2}{\kappa k (1-u) w_0}$, so sieht man ohne weiters, daß eine lineare Richtungsänderung auf eine Änderung der Schichtdicke δ beim Bedeckungsvorgang zurückgeführt werden muß, da bei der Proportionalität von A und δ^2 schon eine sehr kleine Änderung von δ eine wesentliche Änderung von A bewirken muß.

Aus unseren zahlreichen Arbeiten wissen wir, daß die Schichtdicke für den gesamten Verlauf mit der Anfangsstromdichte i_0 in Zusammenhang steht, daß in der Gleichung

$t_p = \frac{s \delta}{k(1-u)} \frac{F_0}{i_0}$ die mittlere Schichtdicke gleich $\delta = \alpha \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-n}$ gesetzt wird, wo α die Schichtdicke für die Stromdichte 1 bedeutet.

Die relative Konstanz von A zeigte, daß im großen und ganzen während des Vorganges bei einer bestimmten Anfangsstromstärke i_0 wesentliche Änderungen der Schichtdicke trotz erheblicher Änderungen der Stromdichte während des Bedeckungsverlaufes nicht eintritt. Mit anderen Worten, daß für die Schichtdicke im großen und ganzen nur die Anfangs-

stromdichte i_0 maßgebend war und eine Proportionalität der Schichtdicke zur jeweils herrschenden Stromdichte nicht vorhanden war. Dieses Resultat wird durch die graphische Darstellung in denjenigen Fällen, wo die Gerade für die Funktion $H + L$ keinen Knickpunkt zeigt, durchaus bestätigt. Daß aber in manchen Fällen Knickpunkte vorkommen, zeigt, daß auch Änderungen in der Schichtdicke auftreten können. Dies ist mit den Vorstellungen, die wir über die Bildung der Schicht gewonnen haben, durchaus verträglich. Nach diesen Vorstellungen bildet sich auf der Metalloberfläche zunächst eine gesättigte und dann übersättigte Schicht einer Metallsalzlösung. Bei einem bestimmten Betrag der Übersättigung, eventuell auch katalytisch durch die Metalloberfläche angeregt, tritt die Ausscheidung von Keimen des bedeckten Salzes auf der Metalloberfläche ein. Da die Übersättigung durch die durch den Strom zugeführten Metallionen erhalten bleibt, kristallisiert also das Salz im allgemeinen bei konstanter Sättigung aus, was natürlich im allgemeinen das Anwachsen einer Schicht von konstanter Schichtdicke bedeutet. Diese Vorstellung zeigt, daß im großen und ganzen die Schicht trotz der zeitlichen Änderung der Stromdichte konstant anwächst.

Durch diese Feststellung wird es auch leicht verständlich, daß auch bei der Ermittlung der Passivierungszeit t_p gewisse Schwankungen vorhanden sind, da diese ja ebenfalls von der mittleren Schichtdicke während des ganzen Versuches abhängt.

Die Gültigkeit der von uns ermittelten Beziehung für $t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-n}$ wird dadurch nicht berührt, es muß jedoch für einzelne Versuchswerte i_0 , t_p eine gewisse Schwankungsbreite zugelassen werden, welche jedoch nach unseren vielen Versuchen am Eisen in diesem Falle keine sehr große ist. Jedenfalls müssen die Gesetzmäßigkeiten statistisch aufgefaßt und infolgedessen auch experimentellstatistisch behandelt werden.

Was die Abhängigkeit der Häufigkeit der Schwankungen von den drei Faktoren Metall—wirksamer Elektrolyt—Stromdichte anlangt, läßt sich bei den allgemeinen Beziehungen heute noch nicht angeben.

Die Erforschung dieser Beziehung erscheint allgemein für die Aufklärung der Passivitätserscheinungen von Wichtigkeit. Es läßt vielleicht aber auch hoffen, daß man auf diese Art in die Flächenausbildung einer Kristallschicht aus übersättigter Lösung Einblick gewinnt, was für die Theorie der Kristallbildung interessant wäre.

Zusammenfassung.

Durch graphische Auftragung der Bedeckungsfunktion $H + L$ der Gleichung für die Flächenbedeckung mit der Zeit wurde festgestellt, daß der Verlauf in sehr vielen Fällen ein linearer ist, wie dies unserer Grundannahme für eine konstante Schichtdicke δ während der Passivierung entspricht.

In einer Reihe von Fällen wurde festgestellt, daß dieser einfache lineare Verlauf nicht vorhanden ist, so daß die Konstante A durch eine mehrfach geknickte gerade Linie sich darstellt.

Die plausible Erklärung für dieses Verhalten ist die, daß die Schichtdicke während des Prozesses sich ändert, u. zw. entspricht eine flache Kurve einer kleineren, eine steilere Kurve einer größeren Schichtdicke. Diese Resultate erklären auch die Schwankung in der Passivierungszeit, welche ja ebenfalls von der Schichtdicke abhängt.

Der praktische Vorteil dieser Feststellung für Passivitätsuntersuchungen liegt darin, daß man auf diese Art die Konstanten C und A mit großer Sicherheit und Genauigkeit ermitteln kann.

Es ist damit nachgewiesen, daß die Bedeckungsgesetze nur in gewissen statistischen Schwankungsbreiten gültig sind und daß man bei Passivitätsuntersuchungen infolgedessen statistisch, d. h. mit einer großen Anzahl von Versuchen für jeden einzelnen Fall vorgehen muß.

Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

(VII. Mitteilung ¹)

Methyläther und Bromderivate der α -Elemol- und α -Elemonsäure

Von

HANS LIEB und MILOŠ MLADENOVIC

(Unter Mitarbeit von ADOLF REŽEK und MARTHA SOBOTKA)

Aus den medizinisch-chemischen Instituten der Universitäten in Graz und Zagreb

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1933)

Bei den Versuchen, das Azetylprodukt der α -Elemolsäure zu verseifen, erhielten wir durch mehrstündiges Erhitzen mit 4%iger methylalkoholischer Schwefelsäure ein aus Azeton oder wässrigem Alkohol in farblosen Nadeln kristallisierendes Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 242° (unkorr.). Die weitere Untersuchung ergab, daß ein *Methyläther* der α -Elemolsäure von der Zusammensetzung $C_{31}H_{52}O_4$ entstanden war. Es wurde also ein Molekül Methylalkohol addiert. Unter den gleichen Bedingungen entstand der Äther auch aus der freien α -Elemolsäure. Der Methylalkohol wird bei der Reaktion an die im Elemolsäuremolekül nachgewiesene Doppelbindung angelagert; denn der Äther zeigt keine Additionsreaktionen mehr. Es ließ sich an ihn weder Wasserstoff, noch Brom, noch Bromwasserstoff anlagern. Andererseits war jedoch ein *Azetylprodukt* vom Schmelzpunkt 224° darstellbar. Für die Anlagerung an die Doppelbindung spricht ferner die später von uns gemachte Feststellung, daß auch die α -Elemonsäure unter den gleichen Bedingungen einen Methyläther liefert. Somit ist die in der Elemolsäure vorhandene sekundäre Alkoholgruppe an der Ätherbildung nicht beteiligt. Die Methylgruppe läßt sich durch Einwirkung starker Alkalihydroxylösungen nicht abspalten. Die Abspaltung erfolgte jedoch bei den Versuchen, Brom oder Bromwasserstoff an den Elemolsäuremethyläther anzulagern, außerordentlich leicht und es entstanden Verbindungen, die 1 Br-Atom im Molekül erhielten.

¹ VI. Mitt. Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 743.

Dieser Methyläther läßt sich genau so wie die freie Elemolsäure mit Chromsäure in Eisessig zu dem um 2 Wasserstoffatome ärmeren α -Elemonsäuremethyläther von der Zusammensetzung $C_{31}H_{50}O_4$ oxydieren, der aus Azeton kristallisiert und bei 282° schmilzt. Zur selben Verbindung kommt man durch Behandlung der α -Elemonsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure. Die Ketongruppe wurde durch die Darstellung des *Oxims des α -Elemonsäuremethyläthers* von der Zusammensetzung $C_{31}H_{52}O_4N$ und dem Schmelzpunkt 243° sichergestellt.

Im folgenden Abschnitt berichten wir über mehrere *Bromderivate* der Elemolsäure und Elemonsäure und deren Umsetzungen.

Wie sich an die α -Elemolsäure sehr leicht Brom anlagern läßt, so führte auch die Bromeinwirkung bei der α -Elemonsäure zur Bildung einer *Dibrom- α -elemonsäure* $C_{30}H_{46}O_3Br_2$, die aus Azeton in farblosen Nadeln kristallisiert und bei 235° schmilzt. Die gleiche Verbindung entsteht bei der Oxydation der Dibrom- α -elemolsäure mit Chromsäure in Eisessig.

Aus diesen Verbindungen ließ sich bei der Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge in gleicher Weise wie aus der Dibrom- α -elemonsäure 1 Molekül Bromwasserstoff abspalten und es entstand die *Monobrom- α -elemonsäure*, $C_{30}H_{45}O_3Br$, die aus Azeton in farblosen Nadeln kristallisierte und bei 273° schmolz. Sie erwies sich als identisch mit dem aus Monobrom- α -elemolsäure durch Einwirkung von Chromsäure in Eisessig erhaltenen Oxydationsprodukt, das ebenfalls nach dem Umkristallisieren aus Azeton einen Schmelzpunkt von 273° zeigte. Beide Verbindungen stimmen auch in ihrem optischen Drehungsvermögen überein und zeigen abweichend von der Elemolsäure und ihren bisher untersuchten Derivaten *Rechtsdrehung* ($[\alpha]_D = +20.2^\circ$).

Die Monobrom- α -elemolsäure von der Zusammensetzung $C_{30}H_{47}O_3Br$ und dem Schmelzpunkt 283° , die, wie wir in früheren Mitteilungen zeigten², durch Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf Dibrom- α -elemolsäure entsteht, lieferte bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin ein *Azetylprodukt* von der Zusammensetzung $C_{32}H_{49}O_4Br$ und dem Schmelzpunkt 260° . Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß das zweite Bromatom auch durch Behandlung mit sehr starker methylalkoholischer Kalilauge sich nicht abspalten ließ.

² Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 67; 61, 1932, S. 282, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 67; 141, 1932, S. 660.

Die nächsten Versuche hatten die *Hydrierung der Monobrom-elemolsäure und Monobrom-elemonsäure* zum Ziele. Bei der Behandlung dieser Säuren mit Palladiumkohle und Wasserstoff wurde jedoch das Brom quantitativ abgespalten und wir erhielten aus Monobrom-elemolsäure eine *Dihydro- α -elemolsäure* vom Schmelzpunkt 238° (aus Azeton), welche bis auf das etwas größere Drehungsvermögen mit der Dihydrosäure identisch war, die wir früher schon durch katalytische Hydrierung der reinen α -Elemolsäure gewonnen hatten ³.

Ganz gleich verhielt sich Monobrom- α -elemonsäure bei der Hydrierung mit Palladiumkohle und Wasserstoff. Unter Bromabspaltung und Wasserstoffanlagerung entstand die *Dihydro-elemonsäure*, $C_{30}H_{48}O_3$, vom Schmelzpunkt 291° , die sich als identisch erwies mit der Dihydro- α -elemonsäure, die wir schon früher sowohl durch Oxydation der Dihydro- α -elemolsäure als auch durch katalytische Hydrierung der α -Elemonsäure gewonnen haben ⁴. Nur ihr spezifisches Drehungsvermögen wurde auch hier etwas höher gefunden.

Als wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen dürfen wir wohl die Feststellung ansehen, daß die Hydrierung der Elemol- und Elemonsäure, gleichgültig auf welchem Wege wir sie vornahmen, stets zu denselben Dihydroverbindungen führt, und zwar Dihydro- α -elemolsäure vom Schmelzpunkt 238° , bzw. Dihydro- α -elemonsäure vom Schmelzpunkt 291 — 293° .

Ebenso ist daraus ersichtlich, daß die Bromderivate bei diesen Körpern ziemlich stabil sind und sich sehr gut zur Ermittlung der Summenformeln verwenden lassen.

Beschreibung der Versuche ⁵.

α -Elemolsäuremethylether.

3 g Azetyelemolsäure oder freie Elemolsäure werden mit 60 cm^3 4%iger methylalkoholischer Schwefelsäure 5—7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann die noch warme Lösung in etwa 800 cm^3 Wasser gegossen. Der Niederschlag wird nach dem

³ Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 228; 61, 1932, S. 274, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 140, 1931, S. 656; 141, 1932, S. 652.

⁴ Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 7; 61, 1932, S. 274, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 435; 141, 1932, S. 652.

⁵ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Auswaschen und Trocknen aus Azeton oder wässerigem Alkohol umkristallisiert. Der reine, in farblosen Nadeln kristallisierende Äther schmilzt bei 242° und löst sich in der Kälte in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer.

Farbenreaktionen: In Chloroform gelöst, entsteht auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure ein gelbroter Ring, der bald rot wird. Die Lösung in Essigsäureanhydrid gibt beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure sofort einen roten Ring, über den bald ein rotvioletter, dann blauvioletter Ring entsteht. Dann färbt sich die Flüssigkeit über der Schwefelsäure blauviolett, um schließlich in ein Schmutziggrün überzugehen.

3.903 mg Substanz gaben 10.96 mg CO_2 und 3.74 mg H_2O

4.367 mg „ „ 12.21 mg CO_2 „ 4.11 mg H_2O

5.030 mg „ „ 2.35 mg AgJ.

Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_4$ (488.42): C 76.16, H 10.74; OCH_3 6.35%.

Gef.: C 76.58, 76.26; H 10.72, 10.53; OCH_3 6.17%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0.335 mg Substanz in 2.180 mg Kampfer, $\Delta = 11.7^{\circ}$ ($K = 38$) $M = 499$
(Ber. 488.42)

0.250 mg Substanz in 1.780 mg „ „ $\Delta = 11.5^{\circ}$ ($K = 38$) $M = 464$
(Ber. 488.42)

Spezifische Drehung.

a) In Azeton:

$p = 1.70$, $d = 0.795$, $l = 100$ mm, $\alpha_D^{20} = -0.13$, $[\alpha]_D^{20} = -9.62^{\circ}$.

b) In Äthylalkohol:

$p = 2.956$, $d = 0.8001$, $l = 100$ mm, $\alpha_D^{20} = -0.28$, $[\alpha]_D^{20} = -11.84^{\circ}$.

Nach dem Verfahren, das wir für die Azetylierung der Elemolsäure angegeben haben⁶, läßt sich auch der Methyläther azetylieren, indem man die Substanz in einer Mischung gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Pyridin löst, bei Zimmertemperatur stehen läßt und dann in Eiswasser gießt. Nach öfterem Umkristallisieren aus Azeton schmilzt das Produkt bei 224° .

4.919 mg Substanz gaben 13.45 mg CO_2 und 4.44 mg H_2O

4.140 mg „ „ 11.30 mg CO_2 „ 3.80 mg H_2O

3.870 mg „ „ 1.61 mg AgJ

3.477 mg „ „ 1.53 mg AgJ.

$\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_5$ (530.43). Ber.: C 74.66, H 10.26, OCH_3 5.85%.

Gef.: C 74.57, 74.44; H 10.10, 10.27; OCH_3 5.50, 5.81%.

⁶ Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 65, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 59.

Versuche zur Br₂- bzw. HBr-Anlagerung.

5 g Elemolsäuremethylläther wurden in wenig reinem, völlig trockenem Äther gelöst und nach dem Abkühlen auf -10° eine gekühlte ätherische Lösung von 1.7 g Brom allmählich unter Ver-
rühren zugesetzt. Der Äther wurde dann an der Pumpe verdampft und der Verdampfungsrückstand im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Produkt, das außer in Petroläther in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich war, ließ sich aus trockenem Azeton umkristallisieren und schmolz bei 219° . Die Methoxylgruppe war nicht mehr nachweisbar. Bei der Elementaranalyse ergaben sich Werte, die im Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt dafür sprechen, daß in nicht ganz durchsichtiger Reaktion wahrscheinlich die Bromhydro- α -elemolsäure entstanden ist.

4.071 mg Substanz gaben 10.09 mg CO₂ und 3.34 mg H₂O

3.432 mg „ „ 8.51 mg CO₂ „ 2.72 mg H₂O

3.833 mg „ verbrauchten 0.714 cm³ n/100 NaOH.

C₃₀H₄₉O₃Br. Ber.: C 67.00, H 9.19, Br 14.87%.

Gef.: C 67.60, 67.63; H 9.18, 8.87; Br 14.90%.

Auch bei Einwirkung von trockenem Bromwasserstoffgas in die eisgekühlte Lösung des Elemolsäureäthers in Chloroform bis zur Sättigung, Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und Auswaschen des Rückstandes mit kaltem Azeton und Umkristallisieren aus Azeton wurde eine methoxylfreie Verbindung vom Schmelzpunkt 234° erhalten, deren Analysenwerte (66.9% C, 9.1% H, 16% Br) am ehesten für eine Bromhydrosäure sprechen.

 α -Elemolsäure-methylläther.

8.4 g Elemolsäureäther werden in etwa 150 cm³ Eisessig gelöst und in die auf 70° erhitzte Lösung langsam eine heiße Lösung von 3 g Chromsäureanhydrid in etwa 50 cm³ Eisessig eingetropft. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt in viel Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen und getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton schmilzt die in feinen, langen Nadeln kristallisierende Verbindung bei 282° . Die Lösung in Essigsäureanhydrid gibt bei Unterschichten mit konz. Schwefelsäure zunächst einen violettroten Ring. Nach einiger Zeit färbt sich die obere Schicht rotviolett.

3.974 mg Substanz gaben 11.14 mg CO₂ und 3.69 mg H₂O

5.013 mg „ „ 14.00 mg CO₂ „ 4.65 mg H₂O

3.550 mg „ „ 1.77 mg AgJ.

$C_{31}H_{50}O_4$ (486·40). Ber.: C 76·48, H 10·36; OCH_3 6·38%.

Gef.: C 76·45, 76·17; H 10·39, 10·38; OOH_3 6·59%.

Spezifische Drehung.

In Chloroform:

$p = 1·098$, $d = 1·467$, $l = 100\text{ mm}$, $\alpha_D^{25} = -0·65$, $[\alpha]_D^{25} = -40·35^\circ$.

5 g α -Elemonsäure wurden in etwa 800 cm^3 4%iger methylalkoholischer Schwefelsäure 15—20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das in Methylalkohol schwer lösliche Produkt schied sich beim Abkühlen der Lösung zum Teil aus und wurde aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 280° . Leicht löslich in Chloroform.

4·202 mg Substanz gaben 1·97 mg AgJ.

Ber.: OCH_3 6·59%.

Gef.: OCH_3 6·19%.

Oxim des Elemonsäuremethylethers.

Die alkoholische Lösung von 2 g Elemolsäureäther wurde mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g Natriumazetat (beide in wenig Wasser gelöst) versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach dem Eingießen in Wasser erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen aus Azeton bis zum konstanten Schmelzpunkt von 243° umkristallisiert. Das Oxim bildet lange, farblose Nadeln und ist in kaltem Alkohol und Azeton ziemlich schwer löslich.

4·644 mg Substanz gaben 12·59 mg CO_2 und 4·13 mg H_2O

11·025 mg „ „ 0·285 cm^3 N_2 (731 mm, 21°).

4·130 mg „ „ 2·35 mg AgJ.

$C_{31}H_{52}O_4N$ (501·41). Ber.: C 74·19, H 10·25, N 2·79, OCH_3 6·17%.

Gef.: C 73·94, H 9·95, N 2·89, OCH_3 7·52%.

Spezifische Drehung.

In Chloroform:

$p = 1·103$, $d = 1·467$, $l = 100\text{ mm}$, $\alpha_D^{25} = -0·32$, $[\alpha]_D^{25} = -19·78^\circ$.

Dibrom- α -elemonsäure.

Die eisgekühlte Lösung von 10 g α -Elemonsäure in Chloroform wurde mit einer eisgekühlten Lösung von 4 g Brom in Chloroform langsam vermischt. Der nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuum bei Zimmertemperatur verbliebene Rückstand wurde aus Azeton umkristallisiert. Die in langen, farblosen Nadeln kristallisierende Substanz schmolz bei 235° . Sie löste sich in der Kälte ziemlich schwer in Alkohol, Azeton, Eisessig und Chloro-

form. Zur gleichen Verbindung führte die Oxydation von Dibrom- α -elemolsäure. 4.5 g dieser Säure wurden in 60 cm³ Eisessig gelöst und dazu eine Eisessiglösung von 1.5 g Chromsäureanhydrid bei 60° langsam zugetropft. Das beim Eingießen in Wasser erhaltene Reaktionsprodukt wurde nach dem Auswaschen und Trocknen aus Azeton umkristallisiert, schmolz bei 235° und war mit dem früher beschriebenen Produkt identisch.

5.017 mg Substanz gaben 10.78 mg CO₂ und 3.36 mg H₂O

5.916 mg „ „ 1.910 cm³ n/100 NaOH

6.417 mg „ „ 2.089 cm³ n/100 NaOH.

C₃₀H₄₆O₃Br₂ (614.23). Ber.: C 58.61, H 7.55, Br 26.02%.

Gef.: C 58.60, H 7.49, Br 25.80, 26.02%.

Monobrom- α -elemonsäure.

Die Monobrom- α -elemolsäure wurde mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung auf dem Wasserbade bei 60—70° analog der Darstellung der Elemonsäure aus Elemolsäure oxydiert. Das Rohprodukt wurde aus Azeton umkristallisiert und schmolz bei 273°. Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich.

4.833 mg Substanz gaben 11.84 mg CO₂ und 3.54 mg H₂O

4.534 mg „ „ 11.09 mg CO₂ „ 3.20 mg H₂O

5.603 mg „ „ verbrauchten 1.078 cm³ n/100 NaOH.

C₃₀H₄₅O₃Br (533.27). Ber.: C 67.51, H 8.51, Br 14.98%.

Gef.: C 66.81, 66.71; H 8.20, 7.90; Br 15.38%.

Spezifische Drehung:

In Chloroform:

$\alpha_{160} = +0.10^\circ$, $c = 0.4961$, $l = 1$, $[\alpha]_D^{16} = +20.17^\circ$.

Zur gleichen Verbindung führte die Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf die Dibrom- α -elemonsäure. 3 g dieser Säure wurden etwa 15 Minuten mit 40 cm³ methylalkoholischer Kalilauge (25 g KOH und 100 cm³ Methylalkohol) auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde nach dem Erkalten in überschüssige 2%ige Schwefelsäure gegossen und der entstandene Niederschlag gründlich ausgewaschen und getrocknet und dann aus Azeton umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 273°. Die Löslichkeitsverhältnisse sowie die spezifische Drehung sind gleich.

4.098 mg Substanz gaben 10.06 mg CO₂ und 3.07 mg H₂O

5.895 mg „ „ verbrauchten 1.106 mg n/100 NaOH.

Gef.: C 66.95, H 8.38, Br 15.13%.

Spezifische Drehung.

In Chloroform

$$\alpha_{150} = +0.11^{\circ}, \quad c = 0.5336, \quad l = 1, \quad [\alpha]_D^{15} = +20.57^{\circ}.$$

Azetylierung der Monobrom- α -elemolsäuren.

Läßt man die aus Dibrom-elemolsäure mit methylalkoholischer Kalilauge entstandene Monobrom- α -elemolsäure mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen, so wird sie azetyliert. Nach dem Umkristallisieren aus Azeton schmilzt die Azetylverbindung bei 260° .

4.177 mg Substanz gaben 10.10 mg CO_2 und 3.04 mg H_2O

5.903 mg „ „ verbrauchten 1.022 mg $n/10$ NaOH.

$\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{Br}$ (577.3). Ber.: C 66.51, H 8.56, Br 13.84%.

Gef.: C 65.95, H 8.14, Br 13.84%.

Katalytische Hydrierung der Monobrom- α -elemolsäure.

1 g der Säure wurde in Alkohol gelöst und in der Schüttelente mit 0.4—0.5 g Palladiumkohle (6%ig) versetzt und dann bei einem Überdruck von etwa 250 mm Hg so lange mit gereinigtem Wasserstoff entweder bei Zimmertemperatur oder bei 50° unter Schütteln hydriert, bis kein Wasserstoff mehr verbraucht wurde. Hydrierdauer 6—8 Stunden.

Die alkoholische Lösung wurde nach dem Abfiltrieren der Palladiumkohle in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag mit warmem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Azeton umkristallisiert. Die in langen, farblosen Nadeln kristallisierende Substanz war halogenfrei und schmolz bei 238° . Sie stimmte in ihren Eigenschaften mit der Dihydrosäure aus α -Elemolsäure überein und gab mit ihr auch keine Schmelzpunktsdepression. Nur das optische Drehungsvermögen wurde etwas höher gefunden.

3.903 mg Substanz gaben 11.22 mg CO_2 und 3.73 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ (458.4). Ber.: C 78.53, H 11.00%.

Gef.: C 78.40, H 10.70%.

Spezifische Drehung.

In Alkohol

$$1. \alpha_{150} = -0.24^{\circ}, \quad c = 0.8122, \quad l = 1, \quad [\alpha]_D^{15} = -29.55^{\circ}.$$

$$2. \alpha_{160} = -0.23^{\circ}, \quad c = 0.7537, \quad l = 1, \quad [\alpha]_D^{16} = -30.5^{\circ}.$$

Hydrierung der Monobrom- α -elemonsäure.

0.7 g der Säure, dargestellt durch Oxydation der Monobromelemolsäure, wurden in etwa 100 cm³ gelöst und nach Zusatz von 0.3 g Palladiumkohle in der Schüttelente bei Zimmertemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur so lange mit Wasserstoff behandelt, bis keine Gasaufnahme mehr festzustellen war (5–6 Stunden). Dann wurde die Lösung zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Aus dem Filtrat schied sich schon beim Erkalten eine in farblosen Nadeln kristallisierende bromfreie Substanz aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Azeton bei 291° schmolz. Sie zeigte keine Schmelzpunktveränderung beim Mischen mit der auf anderem Wege gewonnenen Dihydro- α -elemolsäure. Die Reaktion ließ sich ebenso leicht auch in Eisessig als Lösungsmittel durchführen. Aus der Eisessiglösung schied sich beim Abkühlen ein Teil des Reaktionsproduktes aus. Ein anderer Teil wurde aus der Mutterlauge durch Eingießen in Wasser gewonnen.

3.284 mg Substanz gaben 9.51 mg CO₂ und 3.10 mg H₂O.

C₃₀H₄₈O₃. Ber.: C 78.90, H 10.60%.

Gef.: C 78.98, H 10.56%.

Spezifische Drehung.

In Chloroform:

$\alpha_{150} = -0.55^\circ$, $c = 0.8849$, $l = 1$, $[\alpha]_D^{15} = -62.15^\circ$.

In gleicher Weise ließ sich auch die aus Dibromelemonsäure gewonnene Monobrom-elemonsäure unter Halogenabspaltung hydrieren. Die Hydrierung wurde in Eisessiglösung durchgeführt und das erhaltene Produkt aus Eisessig oder Azeton umkristallisiert. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Dihydro-elemonsäure liegen bei 291°.

Über die Umbilikarsäure und die Ramalsäure

Von

GEORG KOLLER und GERHARD PFEIFFER

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1933)

Eine Anzahl von Gyrophoren enthalten nach den Angaben ZOPFS¹ und O. HESSES² neben Gyrophorsäure, dem Tridepsid der Orsellinsäure³, eine zweite hochmolekulare Flechtensäure, die Umbilikarsäure. Der Stoff findet sich nach den Angaben obiger Untersucher in *Gyrophora polyphylla* L., *G. deusta* L., *G. hyperborea* Hoffm., *G. vellea* L. und *G. polyrrhiza* L. Nach mehrjährigem Sammeln an den Granitfindlingen des Waldviertels gelangte eine gewisse Menge der *G. deusta* in unsere Hände, so daß eine Untersuchung der Umbilikarsäure nicht aussichtslos erschien, zumal es durch die Untersuchungen O. HESSES bereits sehr wahrscheinlich gemacht war, daß die Säure ein Depsid vorstellen müsse, also den auch mit geringeren Substanzmengen zu klärenden Flechtenstoffen zuzuzählen sei. Des weiteren waren für die Konstitution der Umbilikarsäure auch insoweit Anhaltspunkte phytochemischer Natur gegeben, als die Verbindung als Begleitstoff der Gyrophorsäure (I) wahrscheinlich ähnlich gebaut sein konnte. Durch Extraktion unseres Flechtenmaterials, welche nach den Angaben ZOPFS erfolgte⁴, gewannen wir ein Gemenge von Gyrophorsäure und Umbilikarsäure, welches wir auf Grund der von HESSE gemachten Beobachtung, daß die Gyrophorsäure durch Kochen mit Alkohol binnen zwei Stunden vollständig zu Orsellinsäureester abgebaut wird, während sich die Umbilikarsäure diesem Agens gegenüber fast resistent verhält, trennen konnten. O. HESSE hatte bereits im Verlaufe seiner Untersuchung für die Umbilikarsäure die Bruttoformel $C_{25}H_{22}O_{10}$ ermittelt. Es war uns nun allerdings möglich, durch wiederholtes Umfällen aus Alkohol und Wasser den Zersetzungspunkt unserer Säure auf 203° hinaufzubringen. Unsere Analysenwerte stimmten jedoch mit den HESSESCHEN Befunden der-

¹ Liebigs Ann. 300, 1897, S. 322; 313, 1900, S. 317; 317, 1901, S. 110

² ZOPF, Die Flechtenstoffe, 1907.

³ ASAHINA, Journ. Pharm. Soc. Jap. 519, 1925; Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 3044; Ber. D. ch. G. tr. 1932, S. 893; KOLLER, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 147, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 515.

art gut überein, so daß wohl kein Zweifel bestehen bleibt, daß wir die Umbilikarsäure HESSES in Händen hatten, welcher allerdings für seine Säure einen Schmelzpunkt 186° angab. Die Bruttoformel der Umbilikarsäure zeigt, daß sie sich von der Gyrophorsäure $C_{24}H_{20}O_{10}$ durch den Mehrgehalt einer CH_2 -Gruppe unterscheidet und zum Gegensatze zu dieser Säure einen Methoxylrest aufweist. Es war nun sehr naheliegend, die Annahme zu machen, daß in der Umbilikarsäure eine Methyläther-Gyrophorsäure vorliege und aus Analoge zum Verhältnisse der Lekanorsäure (II) zur Evernsäure (III) diese Methoxylgruppe im Gyrophorsäuremolekel in die sowohl aus phytochemischen wie sterischen Gesichtspunkten zu bevorzugende Parastellung zu den beiden Depsidbindungen zu verweisen (IV).

Diese Annahme wurde durch folgende analytischen Befunde gestützt: Durch Azetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid traten drei Azetylreste in das Molekel der Umbilikarsäure. Die so gewonnene Triazetylumilikarsäure $C_{31}H_{28}O_{13}$ nimmt bei der Methylierung mit Diazomethan glatt eine esterartig gebundene Methoxylgruppe auf, welche die noch freie Karboxylgruppe verschließt. Des weiteren wurde Umbilikarsäure mit Diazomethan methyliert. Es treten hierbei vier weitere Methoxylgruppen in das Molekel und der so gewonnene Trimethyläther-umbilikarsäuremethylester, der übrigens denselben Schmelzpunkt zeigt wie der von ASAHINA l. c. gewonnene Tetramethyläther-gyrophorsäuremethylester, gab bei der Molekelgewichtsbestimmung Werte, welche hinreichend genau auf ein monomethyliertes Tridepsid der Orsellinsäure oder einer isomeren Säure hindeuteten.

Weiteren Einblick in den Bau der Umbilikarsäure gewährte die Spaltung der Säure mit Lauge im Wasserstoffstrom. Es gelang hierbei, ein Didepsid abzufangen, welches über einen Triazetyl-methylester, der bei 157° schmolz ⁴, mit Lekanorsäure identifiziert werden konnte (II). Außerdem konnte Orsellinsäure gefaßt werden, welche wir mit Hilfe von Diazomethan in Sparassol ⁵ überführen konnten, ferner eine Phenolkarbonsäure, die übrigens bereits O. HESSE in den Händen gehabt haben dürfte, welche sich im Gegensatze zur Everninsäure und Orsellinsäure bei weitem schwerer in Äther löste. Die Verbindung gab Analysenwerte, welche auf $C_9H_{10}O_4$ hinwiesen. Die Verbindung ist also der Everninsäure isomer. Sie verhält sich

⁴ G. KOLLER, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 147, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 515.

⁵ E. SPATH und K. JESCHKI, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 2555.

jedoch in vielen Belangen von der Everninsäure verschieden. Während Everninsäure mit Ferrichlorid eine Violettfärbung gibt, erzeugt unsere Abbausäure nur eine leichte Gelbfärbung. Mit Diazomethan, welches Everninsäure glatt in ihren Ester, das Sparassol (V), überführt, gab unsere Säure, die sich übrigens bei 183° zersetzte, einen bei 113° schmelzenden Methylester $C_{10}H_{12}O_4$. Sie gibt jedoch gleich der Everninsäure mit Chlorkalklösung keine Rötung und enthält ebenfalls eine Methoxylgruppe. Wir waren eine Zeitlang geneigt, die Säure nicht als Orzinderivat aufzufassen. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurde die Säure durch Erhitzen entkarboxyliert, der hiebei gewonnene Phenolhalbäther, der die Eigenschaften des Orzinhalbäthers besaß, mit Jodwasserstoffsäure entmethyliert und das so gewonnene süßschmeckende Phenol, welches sowohl nach Schmelzpunkt wie Farbenreaktionen mit Orzin identisch sein konnte, mit Hilfe von Kaliumbikarbonat in eine Karbonsäure übergeführt, die sich über den bei 83° schmelzenden Dimethyläther-methylester (VI) mit der Para-orzinkarbonsäure (VII) identifizieren ließ. Unsere Spaltsäure 183° ist demnach ein Orzinderivat.

Von den drei Monokarbonsäuren, welche sich vom Orzinhalbäther ableiten lassen, der Everninsäure (VIII), der Halbmethylätherparaorsellinsäure (IX) und der Isoeverninsäure (X), konnte den Eigenschaften nach nur die Isoeverninsäure mit unserer Abbausäure identisch sein. Der Zersetzungspunkt allerdings, den wir für unsere Abbausäure fanden, lag höher als der von E. FISCHER hiefür angegebene⁶. Dieser Unterschied fällt jedoch bei der Unverlässlichkeit der Zersetzungspunkte der Phenolkarbonsäuren nicht weiter in Betracht. Isoeverninsäure, aus Lekanorsäure-methyläther-methylester durch Laugenspaltung gewonnen, zeigte dieselben Ausfallerscheinungen bei der Eisenchlorid- und der Chlorkalkreaktion. Ebenso erwies sich der Methylester unserer Abbausäure, Schmelzpunkt 113°, identisch mit dem bei 114° schmelzenden Isoeverninsäure-methylester (7) (XI). Es liegt demnach tatsächlich Isoeverninsäure vor. Die genaueste Überprüfung dieser Frage erschien uns besonders deshalb nötig, weil es in der Flechtenstoffchemie überraschend ist, daß ein Methoxylrest nicht paraständig, sondern orthoständig zum Karboxylrest einer ein Depsid aufbauenden Metadioxybenzoesäure steht.

Die Umbilikarsäure ist demnach ein Tridepsid, welches einen

⁶ Liebigs Ann. 391, 1912, S. 347.

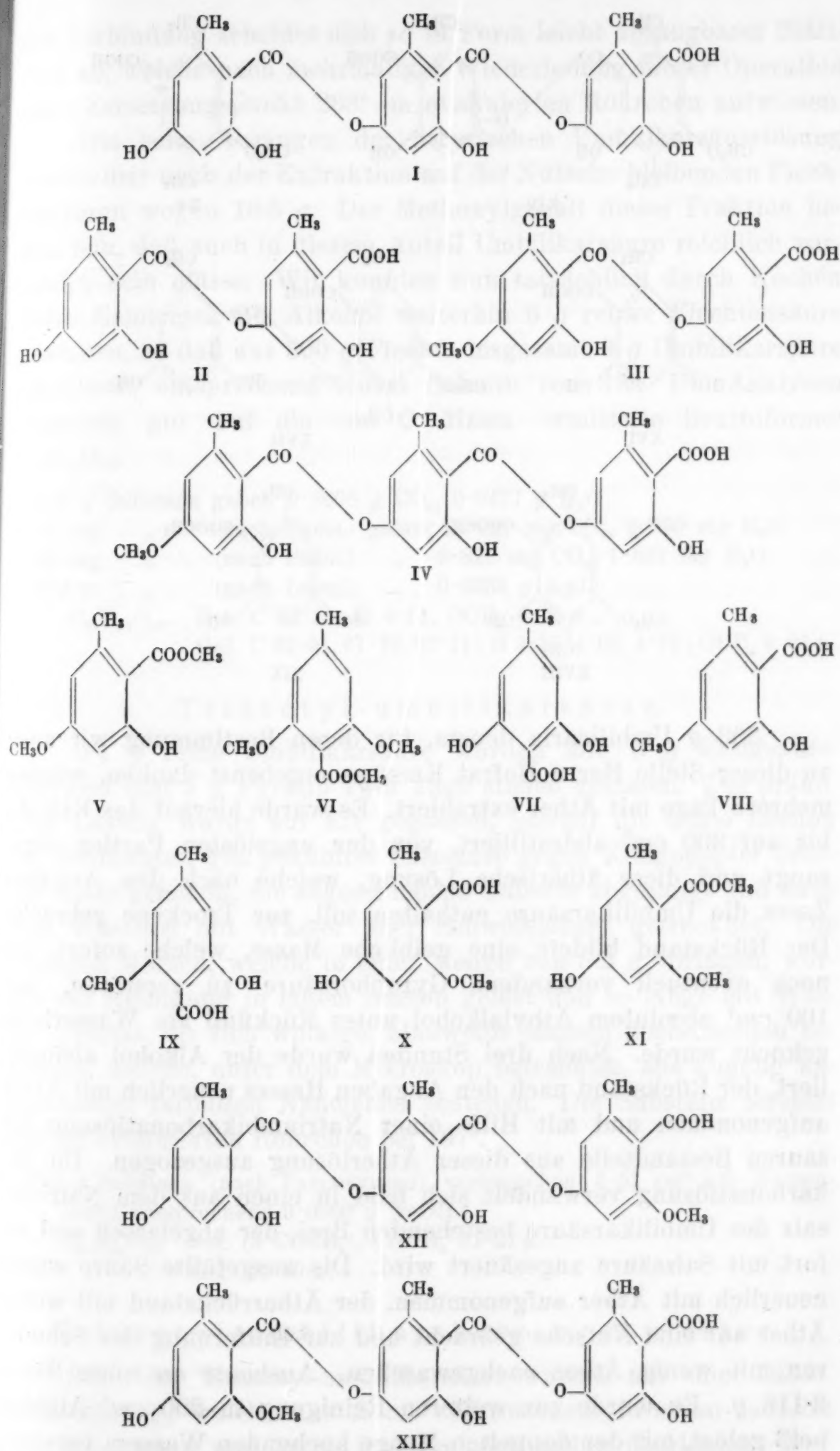
⁷ ASAHINA, Ber. D. ch. G. 65, 1932, S. 580.

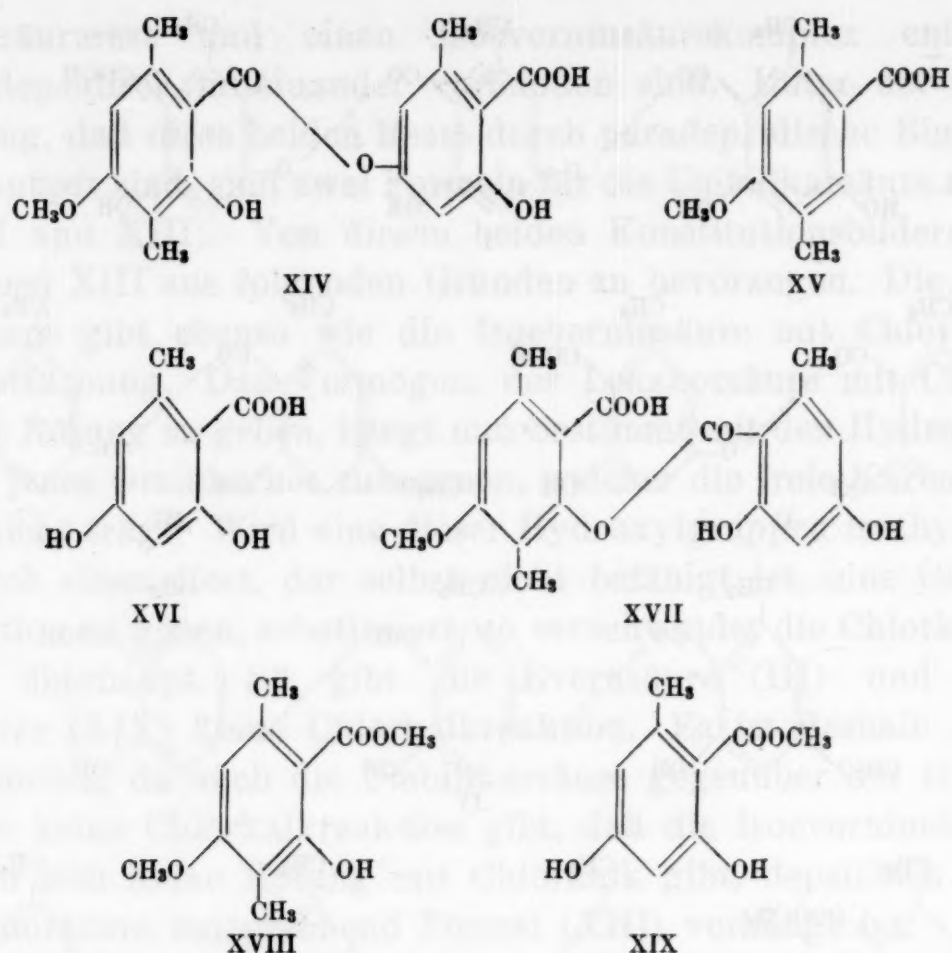
Lekanorsäurerest und einen Isoeverninsäurekomplex enthält, welche depsidisch miteinander verbunden sind. Unter der Voraussetzung, daß diese beiden Reste durch paradepsidische Bindungen verknüpft sind, sind zwei Formeln für die Umbilikarsäure möglich (XII und XIII). Von diesen beiden Konstitutionsbildern ist nun Formel XIII aus folgenden Gründen zu bevorzugen. Die Umbilikarsäure gibt ebenso wie die Isoeverninsäure mit Chlorkalk keine Rotfärbung. Das Vermögen, der Lekanorsäure mit Chlorkalk eine Rötung zu geben, hängt nun bestimmt mit den Hydroxylgruppen jenes Orzinkernes zusammen, welcher die freie Karboxylgruppe nicht trägt. Wird eine dieser Hydroxylgruppen methyliert oder durch einen Rest, der selbst nicht befähigt ist, eine Chlorkalkreaktion zu geben, substituiert, so verschwindet die Chlorkalkreaktion überhaupt. So gibt die Evernsäure (III) und die Ramalsäure (XIV) keine Chlorkalkreaktion. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, da auch die Umbilikarsäure gegenüber der Gyrophorsäure keine Chlorkalkreaktion gibt, daß die Isoeverninsäure, welche an sich keine Rötung mit Chlorkalk gibt, depsidisch mit der Lekanorsäure entsprechend Formel (XIII) verhängt ist.

Es sind übrigens Abbaureaktionen im Gange, welche die Bindungsverhältnisse der Umbilikarsäure präziser festlegen sollen.

Einer von uns hat vor längerer Zeit⁸ über den Bau der sogenannten Ramalsäure berichtet und diesem Inhaltsstoff der *R. polinaria* als ein Depsid der Rhizoninsäure (XV) und der Orsellinsäure (XVI) erkannt. Es wurde bereits damals darauf hingewiesen, daß die Ramalsäure mit der von ASAHINA geklärten Obtusatsäure identisch sein dürfte. Da uns ein direkter Vergleich der Ramalsäure mit der Obtusatsäure nicht möglich war, haben wir eine Alkoholyse der Ramalsäure mit Methylalkohol durchgeführt. Für die Ramalsäure standen auf Grund der Spaltstücke noch zwei Formeln zur Diskussion (XIV und XVII). Die Entscheidung zwischen beiden Formeln war nun insoweit möglich, als bei der Alkoholyse mit Methylalkohol, unter Annahme der Konstitution XIV, Rhizoninsäure-methylester (XVIII), im anderen Falle Orsellinsäure-methylester (XIX) auftreten mußte. Es wurde nun in fast theoretischer Ausbeute Rhizoninsäuremethylester gewonnen, so daß als einzig mögliche Formel für die Ramalsäure Formelbild XIV in Betracht kommt. Die Ramalsäure ist demnach tatsächlich mit der Obtusatsäure ZOPFS identisch.

⁸ Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 286, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 664.





300 g *Umbilicaria deusta*, für deren Bestimmung wir auch an dieser Stelle Herrn Hofrat KESSLER ergebenst danken, wurden mehrere Tage mit Äther extrahiert. Es wurde hierauf das Extrakt bis auf 300 cm³ abdestilliert, von den ungelösten Partien abgesaugt und diese ätherische Lösung, welche nach den Angaben ZOPFS die Umbilikarsäure enthalten soll, zur Trockene gebracht. Der Rückstand bildete eine gelbliche Masse, welche sofort, um noch eventuell vorhandene Gyrophorsäure zu zerstören, mit 100 cm³ absolutem Äthylalkohol unter Rückfluß am Wasserbade gekocht wurde. Nach drei Stunden wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand nach den Angaben HESSES neuerlich mit Äther aufgenommen und mit Hilfe einer Natriumbikarbonatlösung die sauren Bestandteile aus dieser Ätherlösung ausgezogen. Die Bikarbonatlösung verwandelt sich bald in einen aus dem Natriumsalz der Umbilikarsäure bestehenden Brei, der abgelassen und sofort mit Salzsäure angesäuert wird. Die ausgefällte Säure wurde neuerlich mit Äther aufgenommen, der Ätherrückstand mit wenig Äther auf eine Nutsche gebracht und zur Entfernung der Schmierer mit wenig Äther nachgewaschen. Ausbeute an roher Säure 3.118 g. Es wurde zur weiteren Reinigung in 200 cm³ Alkohol heiß gelöst, mit der doppelten Menge kochenden Wassers versetzt.

Die Verbindung scheidet sich so in Form leicht absaugbarer Blättchen ab, welche nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation einen Zersetzungspunkt 203° im evakuierten Röhrchen aufwiesen.

Die beim Absaugen der ätherischen Umbilikarsäurelösung unmittelbar nach der Extraktion auf der Nutsche bleibenden Flechtensäuren wogen 10.5 g . Der Methoxylgehalt dieser Fraktion bewies nun, daß auch in diesem Anteil Umbilikarsäure reichlich vorhanden sein müsse. Wir konnten nun tatsächlich durch Kochen dieses Gemenges mit Alkohol weiterhin 6 g reiner Flechtensäure gewinnen, so daß aus 300 g Flechte insgesamt 9 g Umbilikarsäure resultierte, entsprechend einem Gehalte von 3% . Die Analysen stimmten gut auf die von O. HESSE ermittelte Bruttoformel $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$.

0.1147 g Substanz gaben 0.2608 g CO_2 , $0.0477\text{ g H}_2\text{O}$
 4.804 mg „ (nach PREGL) gaben 10.921 mg CO_2 , $2.000\text{ mg H}_2\text{O}$
 4.315 mg „ (nach PREGL) „ 9.827 mg CO_2 , $1.847\text{ mg H}_2\text{O}$
 0.0674 g „ (nach ZEISEL) „ 0.0338 g AgJ .
 $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$. Ber. C 62.21 , H 4.61 , OCH_3 6.43% .
 Gef. C 62.01 , 61.78 , 62.11 ; H 4.87 , 4.65 , 4.78 ; OCH_3 6.61% .

Triazetyl-umbilikarsäure.

0.4 g reine Umbilikarsäure wurden mit 3 g Essigsäureanhydrid und 5 g Pyridin zwei Tage stehen gelassen. Die bräunliche Lösung wurde auf Eis gegossen, hierauf die trübe Lösung mit verdünnter, gut gekühlter Salzsäure gegen Kongopapier deutlich sauer gemacht, die abgeschiedene Gallerte abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser über Schwefelsäure getrocknet. Die hornigen Massen, welche in einer Menge von 0.5 g vorlagen, wurden zur Reinigung in lauem Azeton gelöst und so lange mit Wasser versetzt, bis sich wolkige, blauweiße Massen abzuschneiden begannen, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kugelig angeordneten farblosen Nadelchen bestehen. Die Substanz zersetzt sich im evakuierten Röhrchen bei 197° .

0.1862 g Substanz (nach FREUDENBERG) verbrauchen $4.51\text{ cm}^3\text{ n/5}$ Natronlauge entsprechend 0.0360 g NaOH .
 $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_{13}$. Ber. (3 COCH_3), COCH_3 21.21% .
 Gef. 20.39% .

Triazetyl-umbilikarsäure-methylester.

0.3 g der Triazetyl-umbilikarsäure wurden mit einer Diazomethanolösung, welche aus 2 cm^3 Nitrosomethylurethan bereitet war, übergossen und sechs Stunden sich selbst überlassen. Der

weiße Ätherrückstand, welcher roh bei 205° schmolz, wurde durch Lösen in Azeton und Fällen mit Wasser gereinigt. Die Substanz zersetzt sich im evakuierten Röhrchen bei 206—207° unter langsamer Gasentwicklung. Die Verbindung gibt in wässrig alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid keine Färbung.

4·148 mg Substanz (nach PREGL) gaben 9·321 mg CO₂, 1·908 mg H₂O
0·0608 g „ (nach ZEISEL) gaben 0·0455 g AgJ.

C₃₂H₃₀O₁₃. Ber. C 61·71, H 4·86, OCH₃ 9·97%.
Gef. C 61·28, H 5·14, OCH₃ 9·88%.

Trimethyl-umbilikarsäure-methylester.

0·5 g Umbilikarsäure wurde mit einer Diazomethanolösung aus 4 cm³ Nitrosomethylurethan übergossen und zwei Tage sich selbst überlassen. Hierauf wurde abermals eine Diazomethanolösung, welche aus 2 cm³ Nitrosomethylurethan bereitet war, hinzugefügt und nach Ablauf von 12 Stunden der Äther mit dem überschüssigen Methylierungsmittel abdestilliert. Der weiße Rückstand gab keine Färbung mit Ferrichlorid. Es wurde zur Reinigung in heißem Alkohol gelöst, mit der doppelten Menge Wasser versetzt und kristallisieren gelassen. Durch neuerliches Umfällen aus Azeton und Wasser und schließliches Umlösen aus Azeton wurde der Schmelzpunkt auf 196° (evakuiertes Röhrchen) hinaufgetrieben. Ausbeute 0·2 g. Die gelbe Schmelze erstarrt beim Erkalten sofort kristallin. Zarte farblose Nadeln.

3·867 mg Substanz (nach PREGL) gaben 9·152 mg CO₂, 1·969 mg H₂O
0·0909 g „ (nach ZEISEL) gaben 0·1929 g AgJ.

1·549 mg „ in 13·396 mg Kampfer (nach RAST) 8° Depression.

C₂₉H₃₀O₁₀. Ber. C 64·65, H 5·61, OCH₃ 28·81%.
M.-G. 538·24.

Gef. C 64·54, H 5·69, OCH₃ 28·03%.
M.-G. 578·1.

Laugenspaltung der Umbilikarsäure.

1 g der Flechtensäure wurde mit 40 cm³ einer 30%igen Natronlauge 72 Stunden in einem langsamen Wasserstoffstrom stehen gelassen. Anfangs scheidet sich ein dicker Kristallbrei aus, der gegen Ende der Spaltung vollständig verschwunden ist. Die gelbe Lösung wird mit 1000 cm³ Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Es tritt eine geringe, weiße wolkige Fällung auf, welche, auf eine Nutsche gebracht, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Ausbeute 0·15 g. Durch Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Wasser wurden farblose

Nädelchen gewonnen, welche mit Ferrichlorid eine starke Violettrotfärbung gaben und von Chlorkalk intensiv rot gefärbt wurden. Die Substanz zersetzte sich im evakuierten Röhrchen bei 183°. Beim Erhitzen im Vakuum entsteht Orzin und das von uns zur Identifizierung der Lekanorsäure herangezogene Dimethyldioxy-xanthon vom Schmelzpunkte 260°. Zur Sicherheit wurde dieses Depsid mit Pyridin und Essigsäureanhydrid und diese Azetylverbindung mit Diazomethan methyliert. Der so gewonnene Azetyl-methylester, der übrigens wie der Triazetyl-lekanorsäure-methylester bei 157° schmolz (l. c.) und auch dieselbe Zusammensetzung aufwies, gab, mit obigem Lekanorsäurederivat gemengt, keine Depression des Fließpunktes.

4·589 mg Substanz (nach PREGL) gaben 10·154 mg CO₂, 2·051 mg H₂O

0·0639 g „ (nach ZEISEL) „ 0·0319 g AgJ.

C₂₃H₂₂O₁₀. Ber. C 60·23, 4·83, OCH₃ 6·77%.

Gef. C 60·34, 5·00, OCH₃ 6·59%.

Es liegt demnach zweifellos Lekanorsäure vor.

Das Filtrat nach der Lekanorsäure wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen und es konnte so 0·577 g einer kristallinen Substanz gewonnen werden, welche sich als Gemengsel zweier Phenolkarbonsäuren erwies, deren eine durch Schwerlöslichkeit in Äther ausgezeichnet war. Es wurde mit 25 cm³ Äther aufgeköcht und nach dem Erkalten der Rückstand auf eine Nutsche gebracht und mit 5 cm³ Äther nachgewaschen. Der Nutschenrückstand wog 0·15 g. Die Säure zersetzte sich im evakuierten Röhrchen bei 175°. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol wurde der Zersetzungspunkt 180° erreicht. Lange, fast farblose, glänzende Nadeln.

3·305 mg Substanz (nach PREGL) gaben 7·197 mg CO₂, 1·656 mg H₂O.

5·010 mg „ (nach PREGL) „ 10·824 mg CO₂, 2·454 mg H₂O.

0·0371 mg „ (nach ZEISEL) „ 0·0471 g AgJ.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59·30, H 5·5, OCH₃ 17·03%.

Gef. C 59·38, 58·92; H 5·60, 5·58; OCH₃ 16·77%.

Mit Everninsäure gemengt, gab die Verbindung eine starke Depression des Schmelzpunktes. Um die letzte Möglichkeit, daß Everninsäure vorliege, gänzlich auszuschließen, wurde die Säure mit Diazomethan methyliert. Everninsäure mußte hierbei glatt Sparassol geben. 0·1 g der Abbausäure wurde mit einer Diazomethanolösung, welche aus 1 cm³ Nitrosomethylurethan und 50 cm³ Äther bereitet war, übergossen und über Nacht stehen gelassen. Der Äther und das überschüssige Methylierungsmittel wurden abdestilliert, das gelbliche Öl neuerlich in Äther gelöst und diese

Lösung wiederholt mit kleinen Mengen verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Diese Auszüge wurden sofort angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ 0.09 g eines Öles, welches sofort kristallisierte. Die Verbindung wurde durch Hochvakuumsublimation weiter gereinigt. Während Sparassol bei 0.3 mm und einer Temperatur von 80° bereits reichlich destilliert, ging unser Stoff erst bei 130—140° über (0.3 mm). Er schmolz bei 113°, in Lauge löslich, unlöslich in Bikarbonat. Die Analyse der Verbindung wies auf die Bruttoformel $C_{10}H_{12}O_{11}$ hin.

0.0569 g Substanz (nach ZEISEL) gaben 0.1363 g AgJ.

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. OCH_3 31.64%.

Gef. 31.64.

Der Mischschmelzpunkt mit Isoeverninsäure-methylester (Schmelzpunkt 113°), welchen wir durch Methylierung von Isoeverninsäure mit Diazomethan gewonnen hatten, lag bei derselben Temperatur. Um die letzten Zweifel zu beseitigen, daß in unserer Abbausäure ein Orzinabkömmling vorliegt, wurde sie auf folgende Weise in Paraorsellinsäure übergeführt.

0.1 g der Säure wurde 5 Minuten in einem mit Kohlendioxyd erfüllten Röhrchen auf 190—195° erhitzt. Unter Kohlendioxyd-bspaltung blieb ein gelbliches Öl zurück, welches im Vakuum (12 mm) bei 130° rasch destillierte. Der Stoff weist den Geruch des Orzinhalbäthers auf und erzeugt wie alle Phenolhalbäther einen brennenden Nachgeschmack auf der Zunge. Die Substanz wurde in einem Kölbchen in einer Kohlendioxydatmosphäre durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° entmethyliert (Dauer 20 Minuten). Die braune Lösung wird mit schwefliger Säure entfärbt und das gebildete Phenol ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren ein viskoses, süßschmeckendes Öl, welches durch wiederholte Destillation bei 0.3 mm und 100° so weitgehend gereinigt werden konnte, daß es zur Kristallisation kommt. Der Stoff schmilzt etwas unscharf um 100°, ergibt beim Kochen mit Chloroform und Lauge, wie alle *m*-Dioxybenzole, eine Lösung, welche prächtig grün fluoresziert. Zur sicheren Identifizierung wurde das Phenol durch Erhitzen mit Kaliumbikarbonat in Wasser, unter Durchleiten von Kohlendioxyd, in eine Karbonsäure übergeführt, welche in einer Menge von 0.05 g vorlag. Die Substanz wurde mit Wasser bedeckt und 5 cm³ Dimethylsulfat hinzugefügt. Es wurde nun unter Schütteln so lange in kleinen Portionen verdünnte Lauge hinzugefügt, bis die Reaktion dauernd alkalisch blieb. Die Temperatur wurde hierbei auf 40° gehalten. Die Lösung

wurde ausgeäthert und das so gewonnene gelbliche Öl durch Animpfen mit dem bei 83° schmelzenden Paraorsellinsäure-dimethyläther-methylester zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 0.05 g. Durch Hochvakuumdestillation und Umlösen aus verdünntem Alkohol wurde der Stoff in glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 83° schmolzen und, mit Paraorsellinsäure-dimethyläther-methylester gemengt, keine Depression des Fließpunktes erkennen ließen.

Beide Ätherester sind demnach identisch und unsere Abbau-säure ist ein Orzinabkömmling.

Die ätherische Mutterlauge nach dem Absaugen der Isoeverninsäure wurde vom Äther befreit. Es blieb eine feinkristallinische gelbliche Säure, welche sich im evakuierten Röhrchen bei 185 bis 190° zersetzte. Ausbeute 0.42 g. Nach Umlösen aus verdünntem Alkohol lag der Zersetzungspunkt unverändert. Im Röhrchen erhitzt, tritt unter Kohlendioxydabspaltung Orzin auf. Die Säure zeigt die Farbenreaktionen der Orsellinsäure. Durch Methylierung mit Diazomethan wurde glatt das bei 67° schmelzende Sparassol gewonnen, so daß in dieser Säurefraktion zweifellos Orsellinsäure vorliegt.

Alkoholyse der Ramalsäure.

0.2 g Ramalsäure wurde mit 50 cm³ absolutem Methylalkohol so lange unter Rückfluß gekocht, bis bei 12stündigem Stehen keine kristallinen Substanzen mehr abgeschieden wurden (160 Stunden). Die farblose Lösung wurde abdunsten gelassen, der kristallinische Rückstand in Äther gelöst und mit wässrigem Natriumbikarbonat alle sauren Bestandteile ausgeschüttelt.

Die entsäuerte Ätherlösung hinterließ 0.18 g eines Öles, welches sofort erstarrte. Zur Entfernung der in Wasser leicht löslichen Phenole wurde mit 10 cm³ Wasser gelinde erwärmt, erkalten gelassen und das Ungelöste auf eine Nutsche gebracht. Ausbeute 0.07 g. Aus Alkohol umgelöst, zeigte die Verbindung Schmelzpunkt 103°, mit Rhizoninsäure-methylester vom Fließpunkt 103° gemengt, ergab sich keine Depression.

Über Sulfidspiegel

I. Mitteilung: Bleisulfid

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1933)

I. Überblick.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Lüstersudfärbungen¹ beobachteten wir, daß sich Bleisulfid unter Umständen nicht nur auf Metalloberflächen, sondern auch auf *Glas* als zusammenhängender, je nach der Schichtdicke braun durchsichtiger oder spiegelnder Film (Spiegel) abzuscheiden vermag. Solche Filme zeigten ein in mancher Hinsicht bemerkenswertes Verhalten, indes schien ihre Entstehung zunächst mehr oder weniger ein Ergebnis des Zufalles.

Um ihre Eigenschaften untersuchen zu können, mußten Bedingungen aufgefunden werden, unter denen die Spiegelabscheidung sicher gelingt. Im Hinblick auf die bekannte beschleunigende Wirkung des Zinn-(2)-Chlorides bei der Glasversilberung², war es aussichtsreich, dieses Mittel auch im Falle der Verspiegelung mit Bleisulfid anzuwenden, und in der Tat gelang es, durch seine Anwendung festhaftende Bleisulfidschichten auf Glas niederzuschlagen.

II. Versuchsbedingungen. Die Zinnchlorürbeize.

a) Die Versuchslösung *L* enthielt 124 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}/\text{L}$ ($= 1/2$ Mol) und 38 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{ aqu}$ ($= 1/10$ Mol)³.

Die beiden Salze werden getrennt in je der halben Menge Wasser aufgelöst, worauf man die Bleilösung in die Thiosulfatlösung eingießt. Der anfangs entstehende Niederschlag löst sich, vermutlich unter Bildung der Verbindung $\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ⁴ wieder auf.

¹ E. BEUTEL u. A. KUTZELNIGG, Z. Elektrochem. 36, 1930, S. 523.

² S. zuletzt H. von WARTENBERG, Z. anorg. Chem. 190, 1930, S. 185.

³ E. BEUTEL, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung, 2. Aufl. Wien, Braumüller, 1925, S. 45.

⁴ G. VORTMANN u. C. PADBERG, Ber. D. ch. G. 22, 1889, S. 2637.

b) Die Zinn-(2)-Chloridlösung (Zinnbeize) war 0·1 prozentig und mußte stets frisch bereitet werden, da sie sich rasch veränderte. (Die anfangs typisch kolloide, trübe Lösung färbte sich mit der Zeit gelblich und ließ dann einen flockigen Niederschlag ausfallen.)

c) Als Filmunterlage dienten Objektträger der üblichen Größe (26 : 76 mm).

Sie wurden in Wasser, Alkohol und Äther gespült, getrocknet, 5 Minuten in die Zinnbeize getaucht, rasch mit destilliertem Wasser gespült und sogleich in die siedende Lösung *L* getaucht. Auf Gläsern, die nach dem Beizen getrocknet wurden, konnten gleichmäßige Filme nicht erhalten werden.

Die Geschwindigkeit der Filmbildung war verhältnismäßig gering: Bei Raumtemperatur waren Tage bis zur Ausbildung einer sattbraun durchsichtigen Schichte erforderlich, bei 100° konnte der Beginn der Abscheidung in der Regel jedoch schon nach etwa 5 Minuten an der bräunlichen Durchsichtsfarbe des Films festgestellt werden; die dicksten, nicht mehr durchsichtigen Spiegel waren nach etwa einer Stunde gebildet.

Die Zinnbeize enthält nach v. WARTENBERG (l. c.) SnO_2 -Sol, das von der Glasoberfläche adsorbiert, bei der Glasversilberung durch Adsorbierung von Silberoxyd die Silberabscheidung beschleunigt. Auf den vorliegenden Fall übertragen, kann man annehmen, daß das SnO_2 die Adsorbierung des aus der Lösung *L* zunächst kolloid entstehenden Bleisulfids bewirkt.

Einige Versuche geben über die Mengenverhältnisse bei der Adsorption des SnO_2 -Soles aus der Zinnbeize einigermaßen Aufschluß: Die Gläser wurden, nachdem sie 5 Minuten in die Zinnbeize getaucht worden waren, in Wasser, Alkohol und Äther gespült und hoch über einer Flamme getrocknet. Ihre Gewichtsveränderungen waren recht schwankend; im Mittel aus 9 Wägungen ergab sich ein Gewichtsverlust von 50 γ (= Milliontelgramm) je Objektträger, oder rund $0\cdot15 \text{ mg/dm}^2$, es ist also anzunehmen, daß das Glas von der Beize etwas angeätzt wird. Daß trotz des Gewichtsverlustes SnO_2 adsorbiert wird, ergab der positive Ausgang der Lumineszenzreaktion nach SCHMATOLLA⁵: die mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Objektträger zeigten beim Durchziehen durch eine Bunsenflamme blaue Lumineszenz.

Während die Adsorption von Zinnoxid durch Glas mit der Waage nicht nachzuweisen war, gelang es, mit ihr den Nachweis für die Adsorption des Zinnoxids durch Platinfolie zu erbringen.

⁵ O. SCHMATOLLA, Chem. Ztg. 1901, S. 468; 1930, S. 831.

Bei drei aufeinanderfolgenden Versuchen⁶ ergaben sich Gewichtszunahmen von 29, 26 und 26 γ , im Mittel also 27 γ je 36 cm^2 oder 7.5 mg je m^2 . Es ist bemerkenswert, daß dieser Wert größenordnungsmäßig mit den von H. v. Euler und E. G. Rudberg⁷ für die Adsorption von Silbernitrat durch Silber- und Goldblech (8.5—9 bzw. 5.5 mg/m^2) mitgeteilten übereinstimmt. Die Dicke der adsorbierten Schicht berechnet sich unter Zugrundelegung eines spezifischen Gewichtes von 7 für das SnO_2 zu etwa 1 $\text{m}\mu$, was einigen wenigen Molekellagen entsprechen dürfte.

Das Platin erlangt ebenso wie Glas durch die Zinnbeize die Fähigkeit, Bleisulfid zu adsorbieren. Während unbehandeltes Platinblech sich in der Lösung *L* nicht verändert⁸, es sei denn in Berührung mit einem unedlen Metalle, färbt sich das gebeizte Blech nach einigen Minuten in der siedenden Lösung gelb, dann rot, veil und nach etwa 10 Minuten glänzend blau, es treten also die Farben dünner Blättchen auf.

Durch Waschen mit Alkohol, Äther und nachfolgendem Trocknen über der Flamme wird die Wirksamkeit der Beize aufgehoben. Ob auch andere Kolloide die Adsorption von Bleisulfid durch Platin vermitteln können, wurde noch nicht untersucht, erscheint aber im Hinblick auf die Ergebnisse v. WARTENBERG⁸ bei der Glasverspiegelung möglich. Die Anfärbung des Platinbleches durch *L* wäre ein empfindlicher Nachweis für eine solche Adsorption.

Die Färbung von Kupfer und Messing in der Lösung *L* wird durch Beizen nicht beeinflusst, weil offenbar ihre Anfärbung infolge ihres elektrochemischen Verhaltens viel rascher erfolgt, als sie durch Zinnchlorür bewirkt werden könnte und bereits in wenigen Sekunden vollzogen ist.

III. Eigenschaften dünner Bleisulfidschichten.

1. Lichtabsorption.

Die braune Durchsichtsfarbe des Bleisulfids wurde schon von HENRY⁹ beobachtet, der dünne Schichten des Sulfids erhielt, als er mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Azetonitril von diesem

⁶ Die Folie wurde zwischendurch mit konz. HCl behandelt, in Wasser, Alkohol und Äther gespült und geglüht.

⁷ H. v. EULER u. E. G. RUDBERG, Z. Elektrochem. 28, 1922, S. 446.

⁸ E. BEUTEL, Z. ang. Chem. 26, 1913, S. 700.

⁹ L. HENRY, Ber. D. ch. G. 1870, S. 353.

Gase dadurch befreite, daß er es mit Bleioxyd und Natronlauge behandelte.

Um die Farbe zu kennzeichnen und um ihre etwaige Abhängigkeit von der Schichtdicke festzustellen, nahmen wir die vollständigen Absorptionskurven einer Reihe von Bleisulfidfilmen wachsender Dicke mit Hilfe des PULFRICH-Photometers von Zeiß auf. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Als

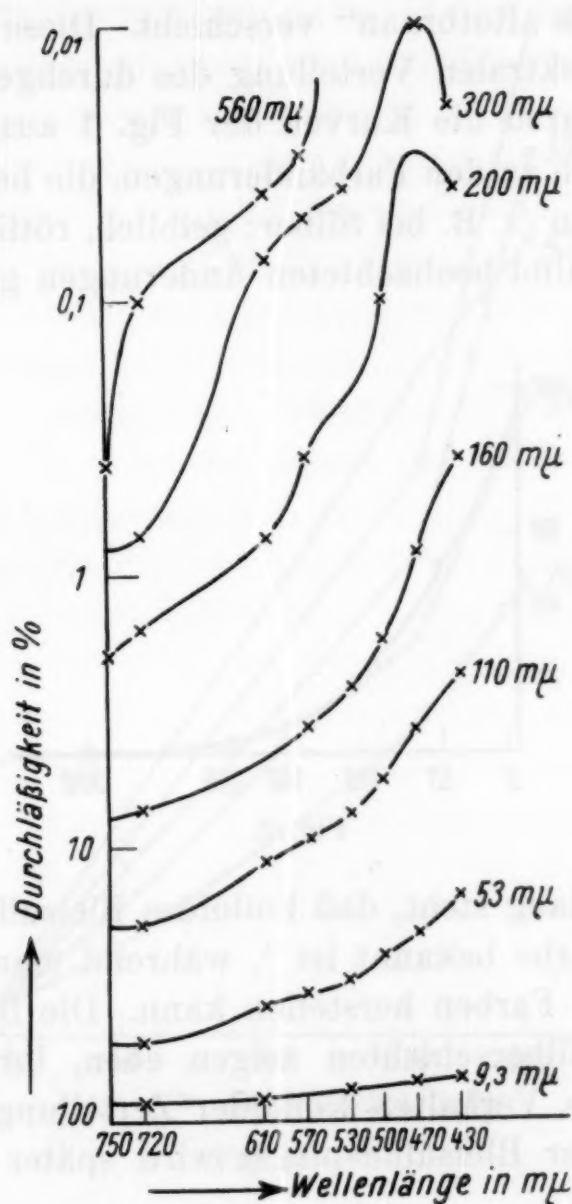


Fig. 1.

Abszissen sind die Wellenlängen, als Ordinaten die Logarithmen der Durchlässigkeit aufgetragen. Bei jeder Kurve ist die zugehörige Schichtdicke in Millimikron vermerkt.

Als Lichtquelle diente die Zeißsche Stupholampe. Die Absorptionsmessungen wurden an beiderseitig mit Bleisulfid überzogenen Objektträgern vorgenommen, die Ermittlung der Schicht-

dicke geschah durch Wägung. Zum Ablösen des Bleisulfids diente konzentrierte Salpetersäure.

Bei den dünnsten Schichten (Bildungszeiten kürzer als 5 Minuten) ließen sich trotz einiger Vorsichtsmaßregeln die Schichtdicke und das Absorptionsvermögen nicht mehr zuverlässig bestimmen, da geringe Verunreinigungen (vermutlich Bleiverbindungen, die beim Spülen in Wasser ausfallen) sich störend geltend machten.

Schon mit dem unbewaffneten Auge ist festzustellen, daß sich die Durchsichtsfarbe mit zunehmender Schichtdicke von „Gelbbraun“ nach „Rotbraun“ verschiebt. Diese allmähliche Änderung in der spektralen Verteilung des durchgelassenen Lichtes ist quantitativ durch die Kurven der Fig. 1 ausgedrückt.

Im Vergleich zu den Farbänderungen, die bei dünnen Metallschichten auftreten (z. B. bei Silber: gelblich, rötlich, veil, blau)¹⁰, sind die an Bleisulfid beobachteten Änderungen gering, womit die

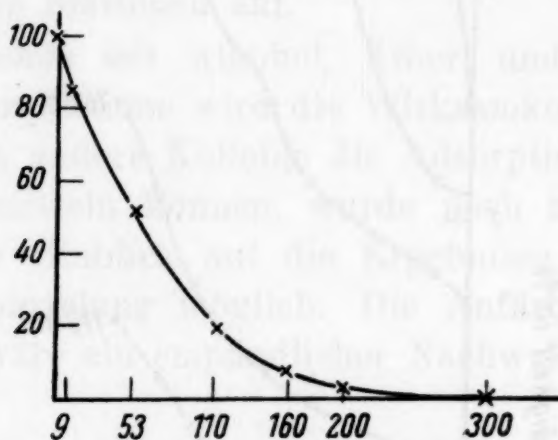


Fig. 2.

Tatsache in Einklang steht, daß kolloides Bleisulfid nur mit brauner Durchsichtsfarbe bekannt ist¹¹, während man Silbersole aller oben angeführten Farben herstellen kann. Die lichtdurchlässigen Bleisulfid- und Silberschichten zeigen eben, ihren Dimensionen entsprechend, das Verhalten kolloider Zerteilungen. Auf die disperse Struktur der Bleisulfidspiegel wird später noch zurückzukommen sein.

Auch die dicksten, nach unserem Verfahren herstellbaren Bleisulfidschichten sind noch für rotes Licht etwas durchlässig. Immerhin dürfte die Grenze der Durchlässigkeit hart bei $560\text{ m}\mu$ liegen. Da für Silber als Grenzwert der Durchlässigkeit 90 bis

¹⁰ Vgl. z. B. COPER, FROMMER, ZOCHER, Z. Elektrochem. 37, 1931, S. 573.

¹¹ Über die Darstellung von kolloidem Bleisulfid vgl. WO. OSTWALD, Praktikum der Kolloidchemie, 1923, S. 19, und C. WINSSINGER, Bull. soc. chim. Paris 49, 1888, S. 452, cit. nach Chem. Centr. 1888, S. 572.

112 $m\mu$, für Gold 160 $m\mu$ angegeben werden¹², ist Bleiglanz demnach noch in dickerer Schichte lichtdurchlässig, als es diese Metalle sind.

Die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit von der Schichtdicke ist in Fig. 2 (für $\lambda = 740 m\mu$) dargestellt. Die erhaltene Kurve ist recht ähnlich den für Gold und Silber angegebenen¹³.

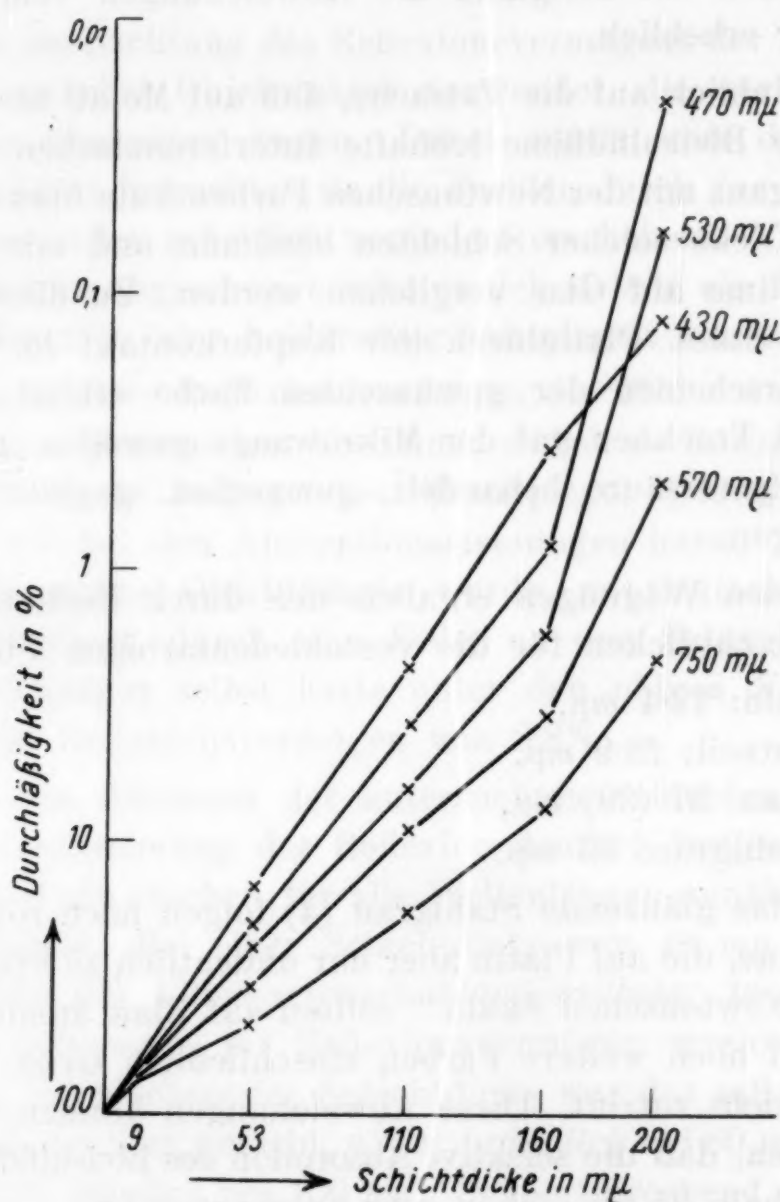


Fig. 3.

Trägt man, wie es in Fig. 3 durchgeführt wurde, als Ordinaten die Logarithmen der Durchlässigkeit und als Abszissen die Schichtdicken auf, so erhält man Kurven, die bis zu 160 $m\mu$ annähernd linear verlaufen. (Die Abweichungen von den Geraden sind besonders gering für veiles und blaues, erheblicher für gelbes

¹² Nach Wo. OSTWALD, Licht und Farbe in Kolloiden, Dresden und Leipzig, Steinkopff 1924, S. 458.

¹³ Nach Wo. OSTWALD, ebenda, S. 324.

und rotes Licht.) Man kann daraus den Schluß ziehen, daß das Lambert-Beersche Gesetz, das eine logarithmische Abhängigkeit der beiden Größen fordert, in dem angegebenen Bereiche erfüllt ist. [Für dünne Silber- und Goldschichten wurde der entsprechende Nachweis (bis zu etwa 100 $m\mu$) von E. HAGEN und H. RUBENS¹⁴ erbracht.] In dickeren Schichten sind wie bei Silber und Gold, so auch bei Bleiglanz die Abweichungen vom Beerschen Gesetz sehr erheblich.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß auf Metall niedergeschlagene dünne Bleisulfidfilme lebhaft Interferenzfarben zeigen, die aber nicht ganz mit der Newtonschen Farbenskala übereinstimmen, sollte die Dicke solcher Schichten bestimmt und mit der durchsichtiger Filme auf Glas verglichen werden. Zu diesem Zwecke wurde ein Stück Platinblech mit Kupferkontakt im Lüstersude bis zum Erscheinen der gewünschten Farbe erhitzt, nach dem Spülen und Trocknen auf der Mikrowaage gewogen, mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, gewaschen, geglüht und abermals gewogen.

Aus den Wägungen ergaben sich durch Rechnung die folgenden Schichtdicken für die verschiedenfarbigen Filme:

1. Gelb: 12.4 $m\mu$,
2. Rotveil: 28.9 $m\mu$,
3. Blau: 37 (39) $m\mu$,
4. Stahlgrau: 95 $m\mu$.

Auf das glänzende Stahlgrau (4) folgen noch rot- und bläulichstichige Töne, die auf Platin aber nur undeutlich zu erkennen sind. Nach der Newtonschen Skala¹⁵ sollten auf Blau unmittelbar Gelb und hierauf noch weitere Farben einschließlich Grün folgen, was hier aber nicht zutrifft. Diese Abweichungen können dadurch erklärt werden, daß die selektive Absorption des Bleisulfids, wie Fig. 1 zeigt, oberhalb 95 $m\mu$ schon sehr ausgeprägt ist.

Der dünnste Bleisulfidfilm, der sich auf Platin an der Interferenz des Lichtes erkennen läßt, enthält etwa 40 Molekellagen.

Versucht man die Schichtdicke aus der Interferenzfarbe abzuleiten, indem man die Dicke der betreffenden Luftschicht durch den Brechungsindex des Bleiglanzes¹⁶ dividiert, so erhält man viel größere Werte, als sie

¹⁴ E. HAGEN u. H. RUBENS, 'Ann. Physik, 8, 1902, S. 432; vgl. W. OSTWALD, l. c.

¹⁵ Vgl. die Farbbezeichnungen nach A. ROLLET in MÜLLER-POUILLET'S Lehrbuch der Physik, 1909, Band II, S. 744.

¹⁶ Nach J. ZAHRADNICEK, Ztschr. Physik, 65, 1930, S. 814: 3.33.

durch Wägung ermittelt wurden (45, 83 und 108 $m\mu$ gegen 12·4, 29 und 37 $m\mu$).

Der Grund für die mangelnde Übereinstimmung kann einstweilen nicht angegeben werden, man wird aber dem mit der Mikrowaage gewonnenen Werte größeres Vertrauen schenken können.

2. Reflexion.

Zur Beobachtung des Reflexionsvermögens der Bleisulfidfilme wurden zunächst Objektträger verwendet, die nur einseitig mit dem Film überzogen waren. Dabei wurde stets das direkt gespiegelte Licht betrachtet, da die Farben, durch das Glas gesehen, unter Umständen erheblich verändert erscheinen. Von den dünnsten Schichten abgesehen, erwies es sich alsbald als einerlei, ob die Gläser einseitig oder beiderseitig verspiegelt waren.

Das relative Reflexionsvermögen der Filme wurde mit Hilfe des PULFRICH-Photometers bestimmt, wobei als Bezugsnormale der dem Instrumente beigegebene Silberspiegel diente, der dieselbe Stellung wie bei den Absorptionsmessungen hatte. Der mit Bleisulfid überzogene Objektträger wurde, mit mattem, schwarzem Papier unterlegt, durch eine Feder an den Spiegel angedrückt. Der Objektträger selbst hatte unter den obigen Versuchsbedingungen ein Reflexionsvermögen von 8·8%.

An den dünnsten der untersuchten Schichten konnte eine geringe Verminderung der Reflexion deutlich festgestellt werden, worauf aber ein rascher, für alle Wellenlängen annähernd gleicher Anstieg folgte. Bei einer Schichtdicke von 40 $m\mu$ war die Reflexionsfarbe der Filme schwach *bläulichsilbrig*; bei etwa 55 $m\mu$ *glänzend silberweiß*, ihr Reflexionsvermögen erreichte den Wert von 35%. Mit wachsender Schichtdicke war das reflektierte Licht von nun ab deutlich gefärbt, u. zw. *bräunlich* bei 80 $m\mu$, *rötlich* bei 100 $m\mu$ und *bläulich* bei 130 $m\mu$. Dementsprechend stieg das Reflexionsvermögen für die betreffenden Farben stark an; es erreichte z. B. für $\lambda = 750 m\mu$ 70%. An den dicksten Spiegeln, die erhalten werden konnten, war jedoch wieder ein Abfall der Reflexion zu beobachten. In der nachfolgenden Tafel sind die beobachteten Schichtdicken den aus der Interferenzfarbe berechneten gegenübergestellt.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die beobachteten Farben als Interferenzfarben aufgefaßt werden können. Ist obige Zuordnung berechtigt, so ist die Übereinstimmung der Werte wesentlich besser als bei den auf Platin niedergeschlagenen Schich-

Tafel 1.

Farbe	beobachtet	berechnet
hellavendelgrau . .	40	34·3
strohgelb	—	44·4
silberweiß	55	—
braungelb	80	47·5
rot	95	73·7
violett	—	83
himmelblau (II) . . .	130	108
gelb	—	130
rot	—	148
blaugrün (II)	—	182

ten. Das Ausbleiben einzelner Farben (in der Tafel nicht angegeben) und die Abweichungen in den Zahlenwerten lassen sich durch die selektive Absorption des Bleisulfids und dessen Dispersion erklären.

3. Struktur der Schichten.

Mikroskopisch sind die Bleisulfidfilme auch bei stärkster Vergrößerung nicht aufzulösen. Im Hinblick auf die Untersuchungen

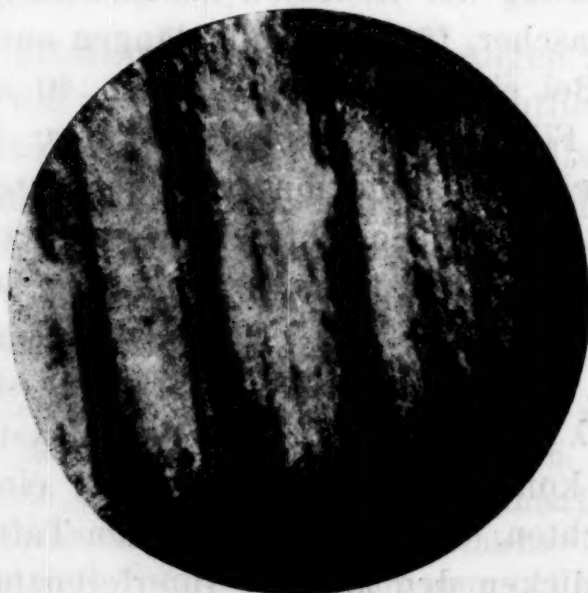


Fig. 4.

KOHLSCHÜTTER¹⁷ an Silberspiegeln war aber zu erwarten, daß man mit Hilfe des Ultramikroskopes eine Auflösung erzielen würde,

¹⁷ V. KOHLSCHÜTTER, Liebigs Ann. 387, 1912, S. 124.

was sich auch bestätigte. Wir arbeiteten mit einem Spiegelkondensor der Firma Reichert (Wien). Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe. Ein geschliffener, 1 mm dicker Objektträger wurde beiderseitig mit einer dünnen Sulfidschichte überzogen, die auf der Rückseite zur Gänze, auf der Vorderseite zur Hälfte durch Wischen entfernt wurde. An den Rändern der Schichte, deren Dicke 30 μ betrug, entstanden dabei feine Streifen, die leichter aufzulösen waren als die zusammenhängende Schichte, da sie nicht so sehr überstrahlt waren als diese. An manchen Stellen hoben sich parallele Schnüre einzelner, helleuchtender Submikronen deutlich vom Dunkelfelde ab; breitere Streifen waren von zahlreichen, dicht aneinandergereihten Submikronen erfüllt. Fig. 4 gibt eine ultramikroskopische Aufnahme wieder.

4. Haftfestigkeit.

Im frischen und noch feuchten Zustande lassen sich die Bleisulfidfilme leicht abwischen, sind sie aber angetrocknet, so ist ihre Haftfestigkeit unter Umständen recht erheblich. Sie lassen sich dann mit einem Tuche polieren und halten auch viel schärferer Beanspruchung stand, z. B. konnte ein Holzklotz, auf dessen belederter Grundfläche Tripel- oder Eisenoxyd mit Talg aufgetragen war, hundertmal über einen solchen Spiegel geführt werden, ohne daß dieser Schaden litt.

Die an dickeren Filmen manchmal auftretende Neigung zum Abblättern konnte mit der fortschreitenden Zersetzung der Lösung *L* in Zusammenhang gebracht werden; sie tritt bei Spiegeln, die mit frisch bereiteten Lösungen hergestellt wurden, nicht auf. Das Abblättern schlechter Spiegel wird durch die Ausbildung feiner Sprünge, die ein eigenartiges Netzwerk bilden, eingeleitet. Vielleicht ist die Abnahme des Reflexionsvermögens bei den dicksten Filmen, die früher erwähnt wurde, auf eine Vorstufe des Abschuppens zurückzuführen.

5. Chemisches Verhalten.

Von konzentrierter *Salpetersäure* werden die Spiegel, wie schon erwähnt, rasch angegriffen, wobei ein lockerer weißer Belag zurückbleibt.

Verdünntes *Wasserstoffsuperoxyd* (z. B. eine 3%ige Lösung) bleicht die Filme in kurzer Zeit, indem es das Bleisulfid in Sulfat überführt. In der Sulfatschichte lassen sich bei starker Vergröße-

rung kleine Kriställchen erkennen, die zu Drusen vereinigt sind; auch zeigt sie, von einer gewissen Dicke an, blasse Interferenzfarbenfolgen. Durch Räuchern mit Schwefelammon wird die ursprüngliche braune Durchsichtsfarbe wieder hervorgerufen. Färbt man ein Platinblech in der Lösung *L* an und bringt es dann in Wasserstoffsuperoxydlösung, so verschwindet die Färbung augenblicklich; das Blech erscheint blank. Hält man es aber über Schwefelammon, so bildet sich wieder die ursprüngliche Anlauf-farbe, wenn auch getrübt, zurück. Diese Erscheinung beruht darauf, daß das Bleisulfat einen geringeren Brechungsindex besitzt (1.9) als Bleiglanz (3.33) und daher erst in dickerer Schichte als dieses Interferenzfarben gibt.

Auch durch *Erhitzen* über einer Flamme kann man dünne Bleisulfidspiegel ausbleichen.

IV. Zusammenfassung.

1. Eine kochende Natrium-Blei-Thiosulfat-Lösung scheidet auf Glas, das mit verdünnter Zinnchlorürlösung gebeizt wurde, Bleisulfid in zusammenhängender, festhaftender Schichte ab.

2. Auch Platin wird durch Behandlung mit Zinnchlorürlösung zur Abscheidung von Bleisulfid befähigt, was sich an dem Auftreten von Interferenzfarben zu erkennen gibt. Pro Quadratmeter werden 7.5 mg SnO_2 vom Platin adsorbiert.

3. Bleisulfid ist in dünner Schichte mit gelb- bis rotbrauner Farbe durchsichtig. Die Grenze der Lichtdurchlässigkeit liegt bei etwa 560 $m\mu$. Das Lambert-Beersche Gesetz ist für Schichten, die weniger als 160 $m\mu$ dick sind, gültig.

4. Abweichungen der Interferenzfarbenfolgen dünner Bleisulfidschichten von der NEWTONSchen Skala sind durch die selektive Lichtabsorption des Bleisulfids zu erklären.

5. Die auf Glas niedergeschlagenen Schichten erscheinen bei 55 $m\mu$ Dicke spiegelnd silberweiß, in dickeren Schichten rötlich und bläulich.

6. Die Bleisulfidschichten erweisen sich bei der ultramikroskopischen Untersuchung als kolloiddispers.

7. Mit Wasserstoffsuperoxyd lassen sie sich ausbleichen und mit Schwefelammon wieder hervorrufen.

Zum Schlusse sei noch angeführt, daß in ähnlicher Weise wie das Bleisulfid auch die Sulfide des *Silbers*, *Kupfers* und *Wismuts* niedergeschlagen werden konnten, was den Gegenstand einer späteren Veröffentlichung bilden soll.